



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ**

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

**VYUŽITÍ IONTOMĚNIČŮ PRO PREKONCENTRACI
PLATINOVÝCH KOVŮ**

THE USE OF ION EXCHANGES FOR PRECONCENTRATION OF PLATINUM GROUP METALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jiří Sýkora

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1029/2016
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student: **Bc. Jiří Sýkora**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Vedoucí práce: **Mgr. Renata Komendová, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Využití iontoměničů pro prekoncentraci platinových kovů

Zadání diplomové práce:

1. Zpracování podrobné literární rešerše, týkající se aktuálního výskytu platinových kovů v životním prostředí.
2. Sestavení přehledu používaných separačních a prekoncentračních technik pro stanovení platinových kovů, s důrazem na sorbenty typu iontoměničů.
3. Vývoj a optimalizace SPE postupů na iontoměničových sorbentech.
3. Využití optimalizovaných prekoncentračních postupů a ET-AAS ke stanovení obsahu PTK v reálných vzorcích půd.

Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Jiří Sýkora
student(ka)

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Cílem této diplomové práce je vypracování podrobné literární rešerše na téma využití iontoměničů pro prekoncentraci platinových kovů. Tato práce obsahuje aktuální literární rešerši týkající se této problematiky. V práci naleznete informace o aktuálním výskytu platinových kovů v životním prostředí, jejich vlivu na zdraví, vlastnosti, zdroje a využití. Dále jsou popisovány způsoby rozkladu, extrakce a využití iontoměničů. V experimentální části se tato práce zabývá optimalizací iontoměničů a následnou aplikací reálných vzorků z území města Brna.

ABSTRACT

The aim of this thesis is the elaboration of a detailed literature review on the use of ion exchangers for the preconcentration of platinum group metals. This work contains an actual literature review on this issue. In this work you will find information about the current occurrence of platinum metals in the environment, their impact on health, properties, resources and the use. There are also described ways of decomposition, extraction and use of ion exchangers. In the experimental part this thesis deals with optimization of ion exchangers and following application of real samples from the city of Brno.

KLÍČOVÁ SLOVA

Platinové kovy, PGE, iontoměniče, atomová absorpční spektrometrie, AAS, iontoměniče, půda, pryskyřice.

KEYWORDS

Platinum group metals, PGE, ion exchanges, Atomic Absorption Spectrometer, AAS, ion exchangers, soil, resin.

SÝKORA, J. *Využití iontoměničů pro prekoncentraci platinových kovů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 88 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucí své diplomové práce paní Mgr. Renatě Komendové, Ph.D. za odborné vedení, čas, který mi věnovala a za poskytnuté informace a ochotu při konzultacích.

OBSAH

1 Úvod	8
2 Teoretická část	9
2.1 Platinové kovy.....	9
2.1.1 Historie a využití platiny	9
2.1.2 Historie a využití palladia.....	10
2.1.3 Zdroje a příprava platiny a palladia.....	10
2.1.4 Vlastnosti platiny a palladia	12
2.1.5 Sloučeniny platiny a palladia.....	13
2.1.5.1 Oxidy a chalkogenidy.....	13
2.1.5.2 Sulfidy	14
2.1.5.3 Halogenidy	14
2.1.5.4 Komplexní sloučeniny.....	15
2.1 Vliv na zdraví.....	15
2.1.1 Toxicita.....	16
2.1.2 Platinové kovy v půdách.....	17
2.2 Platinové kovy jako katalyzátor	19
2.2.1 Fyzikálně-chemický katalyzátor.....	19
2.2.2 Automobilový katalyzátor	20
2.2.2.1 Dvojecestný (oxidační) katalyzátor.....	20
2.2.2.2 Trojcestný (oxidačně-redukční) katalyzátor.....	20
2.2.2.3 Provozní podmínky	21
2.2.2.4 Historie	22
2.3 Složení vozového parku v ČR.....	22
2.4 Vzorkování půdy.....	25
2.5 Vyluhování platinových kovů	26
2.5.1 Loužení v lučavce královské	26
2.5.2 Loužení v přítomnosti peroxidu vodíku	26
2.5.3 Loužení v roztoku kyanidu	27
2.5.4 Loužení jodidem nebo roztokem jodu	27
2.6 Extrakce	27
2.6.1 Extrakce tuhou fází (SPE)	27

2.7	Iontoměniče.....	29
2.7.1	Aniontoměniče.....	31
2.7.2	Kationtoměniče.....	34
2.8	Atomová absorpční spektrometrie	36
2.8.1	Instrumentace a princip AAS	36
2.8.1.1	Zdroje primárního záření	36
2.8.1.2	Atomizace.....	39
2.8.1.4	Disperzní prvek	43
2.8.1.5	Detekce	43
2.8.2	Zeemanova korekce	44
2.8.2.1	Přímá Zeemanova korekce	44
2.8.2.2	Inverzní Zeemanova korekce	44
2.9	Hmotnostní spektrometrie.....	46
2.10	Aplikace pro prvkovou analýzu	47
3	Experimentální část.....	48
3.1	Seznam chemikálií a pryskyřic	48
3.2	Seznam použitých přístrojů.....	48
3.2.1	Optimalizace sorpce na iontoměničích.....	48
3.2.2	Účinnost sorpce (aniontové pryskyřice).....	49
3.2.3	Účinnost eluce (aniontové pryskyřice).....	49
3.2.4	Zjištění elučních podmínek	49
3.2.5	Účinnost eluce (kationtové pryskyřice).....	49
3.2.6	Vliv rušivých kovů	50
3.3	Příprava kalibračních křivek pro platinu a palladium.....	50
3.4	Nastavení přístroje AAS ZEE nit 60.....	50
3.5	Vzorky půdy.....	52
3.5.1	Odběr a úprava vzorku	52
3.5.2	Rozklad a sorpce vzorku.....	54
4	Výsledky a diskuze	55
4.1	Účinnost sorpce (aniontové pryskyřice)	55
4.1.1	Dowex 1-X8 (50-100 mesh).....	55
4.1.2	Dowex 1-X8 (200-400 mesh).....	55
4.1.3	Dowex 1-X10 (50-100 mesh).....	56

4.2	Účinnost eluce (aniontové pryskyřice)	57
4.2.1	Dowex 1-X8 (50-100 mesh)	57
4.2.2	Dowex 1-X8 (200-400 mesh)	57
4.2.4	Dowex 1-X10 (50-100 mesh)	58
4.3	Zjištění elučních podmínek	59
4.4	Účinnost eluce (kationtové pryskyřice)	60
4.4.1	Dowex 50W-X8 (50-100 mesh)	60
4.4.2	Dowex 50W-X12 (50-100 mesh)	60
4.5	Vliv rušivých kovů	61
4.5.1	Pro stanovení platiny	61
4.5.2	Pro stanovení palladia	62
4.6	Kalibrační křivky pro platinu a palladium	63
4.7	Množství platinových kovů ve vzorcích	64
4.8	Vliv dálkového přenosu	69
4.9	Vliv srážek na množství platinových kovů v půdách	70
5	Závěr	71
6	Seznam použitých zdrojů	74
7	Seznam použitých zkratk a symbolů	82
8	Přílohy	83

1 ÚVOD

Platinové kovy jsou využívány člověkem už od dob starověku, kde nacházely své uplatnění hlavně ve šperkařství. V dnešní době se díky svým fyzikálně-chemickým vlastnostem využívají v mnoha průmyslových odvětvích. Největší uplatnění ovšem tyto kovy nacházejí v katalyzátorech automobilů, kde podporují redoxní reakce nespálených uhlovodíků a oxidů uhlíku a dusíku.

První automobilové katalyzátory se objevily na silnicích kolem roku 1975 v USA a Japonsku odkud se následně rozšiřovaly do celého světa. V Evropě se staly povinnou výbavou nových vozů od roku 1993 v souvislosti s přijetím norem EURO. Nutno podotknout, že díky používání katalyzátorů se zamezilo používání aditiv na bázi tetraethylolova. Ovšem platinové kovy se z katalyzátorů mohou uvolňovat do životního prostředí. Mezi vlivy, které mají na uvolňování těchto kovů z katalyzátoru vliv, mohou být například stárnutí katalyzátoru, termochemické namáhání, vibrace, či mechanické poškození během jízdy. To má následně za následek zvyšování koncentrací v částicích polévatého prachu, půdách, či vegetaci v těsné blízkosti vytižených dopravních cest. Množství platinových kovů v půdách je sice malé, ale neustále narůstá. Kvůli tomu je důležité sledovat distribuci těchto kovů v životním prostředí. Pro jejich stanovení se využívají citlivé metody, jakými jsou atomová absorpční spektrometrie nebo hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

Tato práce se zabývá využitím různých iontoměničů pro separaci a prekoncentraci platinových kovů. Pro tyto účely byly vyzkoušeny tři aniontové a dvě kationtové pryskyřice o rozdílných vlastnostech. Byla pozorována účinnost sorpce platinových kovů na jednotlivé iontoměniče a následně se optimalizovalo nejvhodnější eluční činidlo, které by nasorbované kovy účinně z pryskyřice vyeluovalo. Ze získaných výsledků byla vybrána nejvhodnější pryskyřice, na kterou byly následně aplikovány reálné vzorky z výluhů půd, které byly odebrány na území města Brna. Odběrová místa byla volena tak, aby ve vybraných lokalitách byl zvýšený provoz automobilové dopravy a docházelo zde k častým rozjezdům automobilů. Proto bylo vybráno osm frekventovaných křižovatek a jedna ulice, kde dochází k častým zácpám a tzv. režimu „stop and go“. Dalším kritériem pro výběr vzorkovacího místa byla minimální vzdálenost půdy od vozovky.

Výsledkem této práce je optimalizovaný SPE postup na iontoměničovém sorbentu, který vykazuje nejlepší vlastnosti pro úspěšné stanovení platiny a palladia v reálných vzorcích. Takto optimalizovaný postup byl za využití elektrotermické atomové absorpční spektrometrie využit při stanovení platinových kovů v reálných vzorcích půdy.

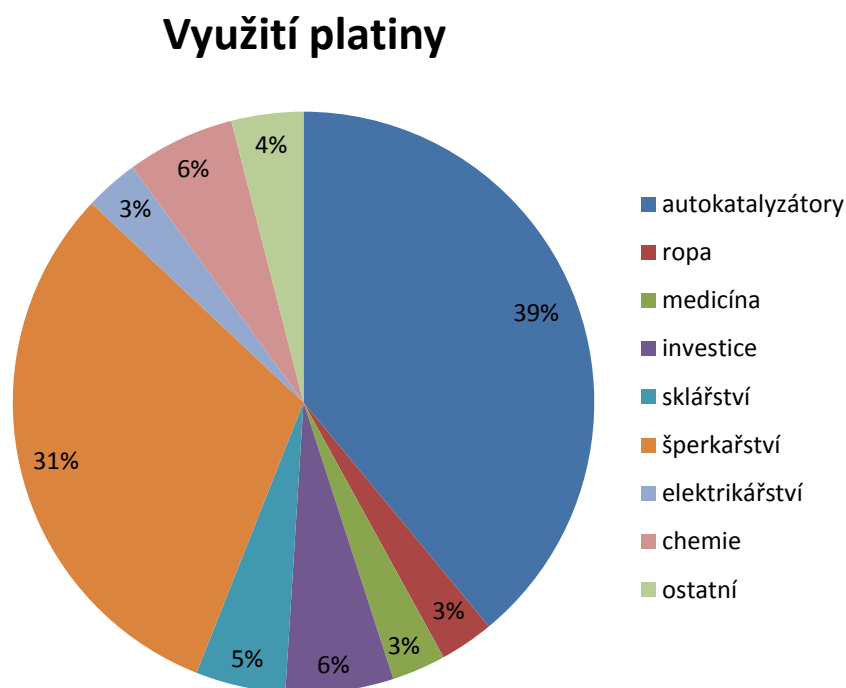
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Platinové kovy

2.1.1 Historie a využití platiny

Platina byla podle všeho používána už v dobách starověkého Egypta, když ji tehdejší umělci zcela náhodně používali místo stříbra. Záměrně ji již používali ekvádorští indiáni k výrobě drobných součástí šperků, ještě před příchodem španělských dobyvatelů. Roku 1736 se platinou zabýval Španěl Antonio de Ulloa, který našel platinu na území dnešní Kolumbie (platina ve španělštině znamená zdrobnělinu stříbra). Jenže roku 1745 byl při cestě domů zajat britským námořnictvem, které mu zabavilo veškeré zápisky. Naštěstí se stal roku 1746 členem Královské společnosti a jeho zápisky mu byly navraceny. Mezi tím, roku 1741, do Anglie dovezl první vzorky platiny C. Wood. Na základě zprávy Antonia de Ulloa z roku 1748 začali zkoumat vlastnosti platiny ve Švédsku a v Anglii. V rozmezí let 1800 až 1821 vyrobil v Anglii více než 1 tunu kujné platiny William Hyde Wollaston. Největší překážkou pro zpracování tohoto kovu byla vysoká teplota tání a křehkost. Tu dodávají platině železo a měď, které jsou zde přítomny jako nečistoty. Komerčně dostupnou se stala teprve až o padesát let později, kdy byly zkonstruovány pece, schopné dosahovat vysokých teplot.

Platina se využívá v celé řadě procesů. Mezi ně patří oxidace amoniaku sloužící k výrobě kyseliny dusičné, reformování ropy a také oxidace škodlivých organických par ve výfukových plynech automobilů. Dále se používá v chemickém a sklářském průmyslu, kde slouží jako ochranný plášť před korozi způsobenou agresivními látkami a materiály. Vyrábí se z ní elektrody, odporové dráty, kontakty a používá se i při výrobě šperků. V grafu 1 jsou uvedeny i další odvětví, ve kterých se využívá platina [1].

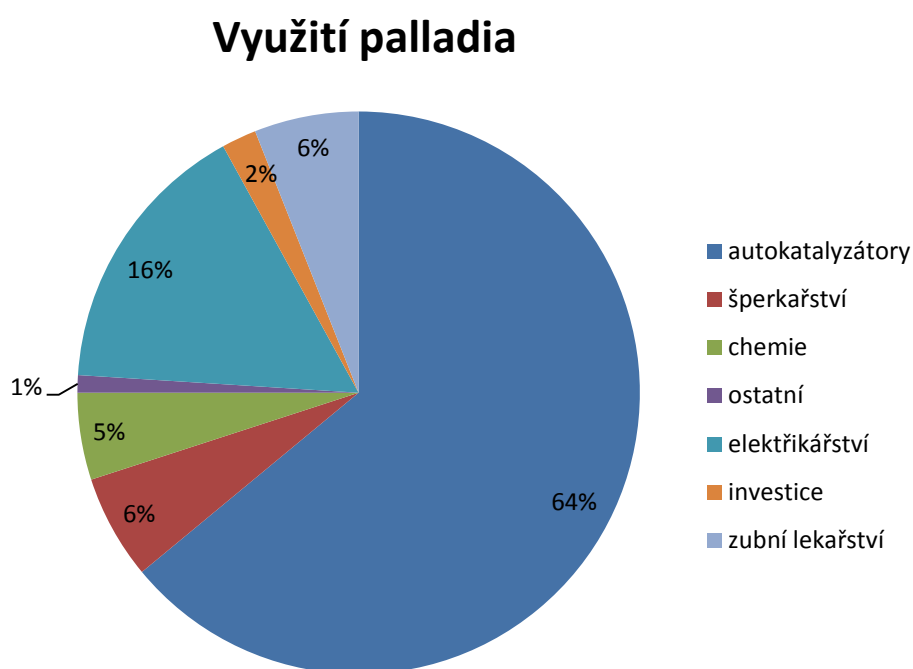


Graf 1: Využití platiny v různých průmyslových odvětvích [2].

2.1.2 Historie a využití palladia

Palladium poprvé izoloval William Hyde Wollaston roku 1803 při studiu platiny. Palladium našel v matečném louhu, který vznikl po vysrážení $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Z louhu, který obsahoval $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ následně izoloval kovové palladium. Tento postup se při výrobě palladia používá dodnes a můžete jej vidět na schématu 1. Wollaston svůj objev pojmenoval podle planety Pallas, která byla objevena o rok dříve a ta dostala své jméno po řecké bohyni moudrosti - řecky Palladion [1].

Palladium se využívá při hydrogenačních a dehydrogenačních reakcích. Velké uplatnění našlo palladium v automobilových katalyzátorech, kde pomáhá snižovat množství škodlivin z výfukových plynů. Podobně jako platina nachází své uplatnění také ve šperkařství a elektrotechnice. Dále se s palladiem setkáme i v zubním lékařství. V grafu 2 nalezneme procentuální využití palladia v různých odvětvích [1, 2].



Graf 2: Využití palladia v různých průmyslových odvětvích [2].

2.1.3 Zdroje a příprava platiny a palladia

Platina a palladium se vyskytují vždy společně s platinovými kovy. Jejich výskyt je vzácnější, než tomu je třeba u niklu. Nalézají se ryzí a bývají rozptýleny v aluviálních rýžovištích nebo vázány v podobě sulfidů a arsenidů v rudách obsahující nikl, železo a měď. Až do dvacátých let 19. století pocházely všechny platinové kovy z Jižní Ameriky. V roce 1819 se našly bohatá rýžoviště na Uralu, což udělalo z Ruska na celé stolní největšího producenta platinových kovů na světě. Roku 1920 se hlavní zdroje ložisek rud obsahující nikl a měď vyskytují v jižní Africe a Kanadě, kde jsou platinové kovy nacházeny jak volné, tak i v podobě sulfidů a arsenidů. Kolem roku 1993 k nim přibýly podobná naleziště i na území bývalého Sovětského svazu [1].

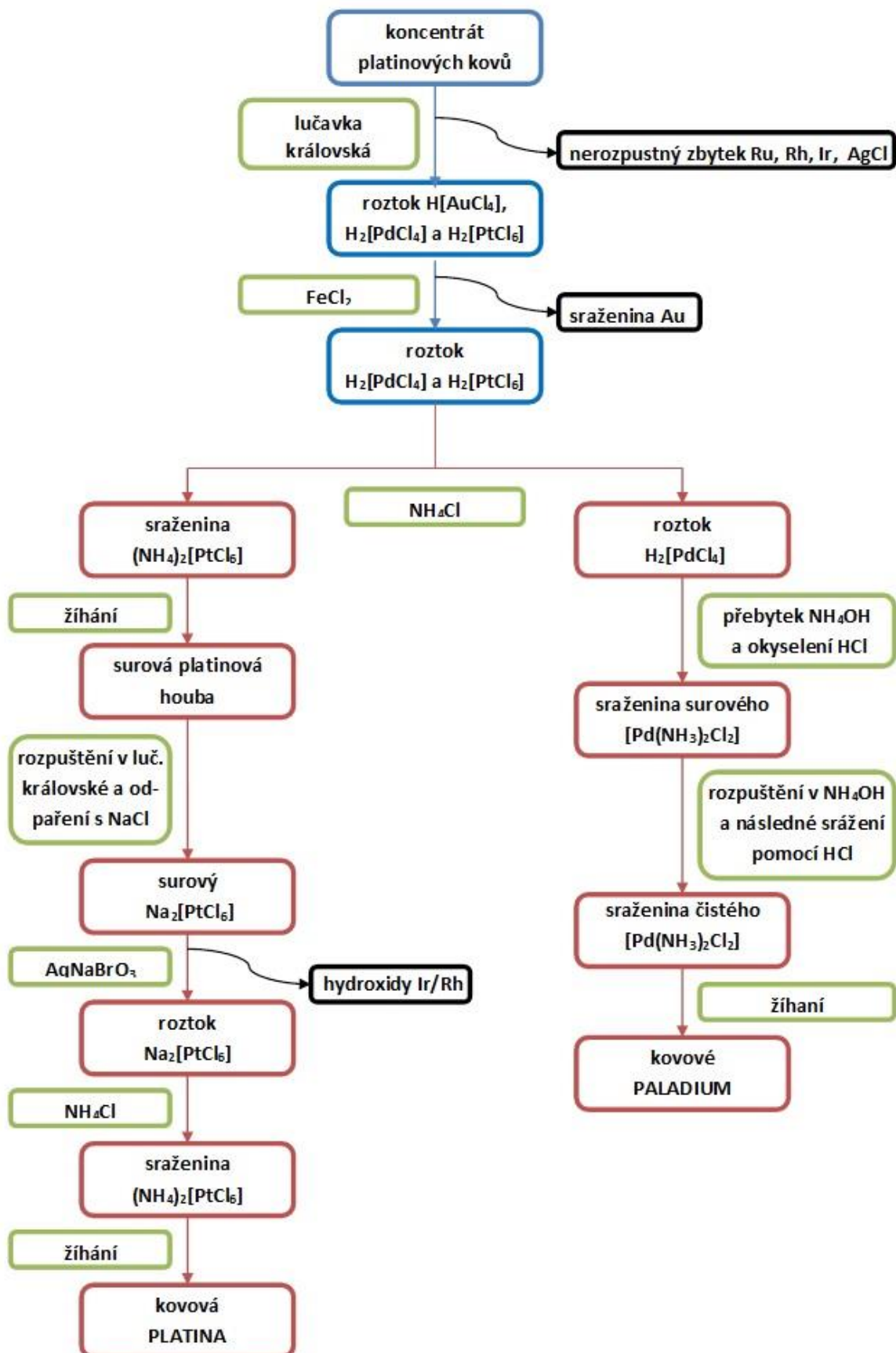


Schéma 1: Získ platiny a palladia podle [1].

Světové zásoby platinových kovů pocházejí dnes především z těchto tří zemí. Jsou to Jihoafrická republika (45 %), země bývalého Sovětského svazu (45 %) a Kanada (8 %). Z toho připadá až 65 % produkce veškeré platiny na Jihoafrickou republiku, kde jsou zaměřeni především na platinové kovy. Pro představu, množství platinových kovů v rudě představuje přibližně gram na tunu. Koncentráty platinových kovů se získávají dvojím způsobem. Buď z kovové fáze sulfidického lechu, nebo jako kaly odpadávající při rafinaci hlavních doprovodných kovů. Tyto dva platinové kovy, platina a paladium, se získávají složitou cestou, jak můžete vidět na schématu 1. Roční výroba těchto kovů dosahuje přibližně 200 tun, z toho 90 tun připadá jen na platinu, o něco méně pak připadá na paladium [1].

2.1.4 Vlastnosti platiny a palladia

Jak platina, tak palladium jsou stříbřitě lesklé kovy vyznačující se dobrou tažností a kujností, díky čemuž se lehce zpracovávají. Bez problémů se dají získat v jemně rozptýlené, katalyticky velmi účinné formě, jakou je například platinová čerň. K laboratornímu použití předurčuje platinu její koeficient roztažnosti, který má stejnou hodnotu, jako sodné sklo do kterého se dá zatavit. V následující tabulce 1 jsou shrnuty některé vlastnosti platiny a palladia [1].

Tabulka 1: Vybrané vlastnosti platiny a palladia [1].

Vlastnost	Palladium	Platina
atomové číslo	46	78
přírodní izotopy	6	6
atomová hmotnost	106,42	195,08
elektronová konfigurace	[Kr]4d ¹⁰	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
elektronegativita	2,2	2,2
poloměr kovu (pro koordinační číslo 12) [pm]	137	138,5
Efektivní iontový poloměr (pro koordinační číslo 6) [pm]	V	-
	IV	61,5
	III	76
	II	86
teplota tání [°C]	1 552	1 769
teplota varu [°C]	2 940	4 170
hustota při 20 °C [g · cm ⁻³]	11,99	21,41
měrný elektrický odpor při 20 °C [μΩ · cm]	9,93	9,85

Platina a palladium nejsou v pevném stavu nějak zvlášť reaktivní. Palladium se v oxidujících kyselinách rozpouští pomalu. Oproti tomu platina je v porovnání s palladiem mnohem odolnější vůči minerálním kyselinám až na lučavku královskou. Oba tyto kovy jsou dobře rozpustné v taveninách peroxidů a oxidů alkalických kovů. Tyto prvky dále absorbují molekulární vodík a množství naabsorbovaného vodíku závisí na jejich fyzikálním stavu. Palladium vyniká ve schopnosti absorbovat vodík. Maximální oxidační číslo pro platinu je VI a to se projevuje ve sloučenině PtF₆. Palladium na rozdíl od platiny dosahuje maximálního oxidačního čísla IV. Další důležitý poznatek u těchto kovů je, že ani jeden se nevyskytuje ve sloučeninách se záporným oxidačním stavem. V tabulce 2 si můžeme povšimnout, že prvky ve sloučeninách neuplatňují vysoká koordinační čísla a že jen ve vzácných případech

přesahují číslo šest. Palladium a platina dávají přednost čtvercové geometrii a tvoří i velkou řadu organokovových sloučenin. Velké množství těchto sloučenin obsahuje nenasycené uhlovodíky [1].

Tabulka 2: Oxidační stav a stereochemie sloučenin platiny a palladia [1].

Platina			Palladium		
oxidační stav	koordinační číslo	stereochemie	oxidační stav	koordinační číslo	stereochemie
0 (d^{10})	3	rovinná	0 (d^{10})	3	rovinná
	4	tetraedrická		4	tetraedrická
II (d^8)	4	čtvercová rovinná	II (d^8)	4	čtvercová rovinná
	5	trigonální bipyramida		5	trigonální bipyramida, tetragonální pyramida
IV (d^6)	6	oktaedrická		IV (d^6)	6
	8	-	6		oktaedrická
V (d^5)	6	oktaedrická			
VI (d^6)	6	oktaedrická			

2.1.5 Sloučeniny platiny a palladia

Tyto kovy rády tvoří oxidy, chalkogenidy, halogenidy, organokovové a komplexní sloučeniny. V dalších částech této práce budou postupně rozebrány tyto sloučeniny.

2.1.5.1 Oxidy a chalkogenidy

I přes zprávy, které hovoří o existenci mnoha dalších oxidů, je dobře charakterizován pouze jeden oxid pro každý prvek a to oxid palladnatý (PdO) pro palladium a oxid platičitý (PtO_2) pro platinu [1].

Oxid palladnatý - PdO

Tento oxid černé barvy se získává zahříváním kovového palladia v proudu kyslíku. Dále se dá připravit pomocí vodného roztoku obsahující Pd^{IV} za vzniku červené sraženiny, která se pozvolna rozpadá za uvolnění kyslíku při teplotě 200 °C a přechází na PdO. Vzniklá sraženina má silné oxidační účinky, ale není dalším oxidem palladia. Oxid palladnatý se vyznačuje nerozpustností v kyselinách a podléhá disociaci při teplotě nad 900 °C [1].

Oxid platičitý - PtO_2

Jediný stálý oxid platiny je znám pouze u Pt^{IV} . Připravuje se tak, že se nechají působit alkalické látky na vodný roztok $PtCl_4$, kdy vzniká žlutá sraženina amfoterního hydratovaného dioxidu, která se za zvýšené teploty rozpouští v nadbytečném hydroxidu za vzniku $[Pt(OH)_6]^{2-}$. Dehydratací tohoto komplexu za tepla vzniká černý oxid platičitý (PtO_2), který se nedá zcela dehydratovat. Při zahřátí tohoto oxidu nad teplotu 650 °C dochází k rozkladu sloučeniny na kyslík a platinu [1].

2.1.5.2 Sulfidy

Platina s palladiem tvoří tyto dva typy sulfidů - MS a MS₂. Černý sulfid platičitý (PtS₂) a hnědý sulfid palladnatý (PdS) se vylučují jako sraženiny při reakci sulfanu (H₂S) s vodnými roztoky obsahující Pt^{IV} a Pd^{II}. Zelený sulfid platnatý (PtS) a šedý sulfid palladičitý (PdS₂) se nejčastěji připravují suchou metodou, při které se sulfid palladičitý získává zahříváním PdS v nadbytku síry. Sulfid platnatý se získává zahříváním směsi PtCl₂, Na₂CO₃ a síry [1].

2.1.5.3 Halogenidy

Všechny známé halogenidy platiny a palladia jsou uvedeny v tabulce 3. Jedinými vyššími halogenidy jsou tmavočerveně zbarvené PtF₆ a [PtF₅]₄, které se vyrábí zahříváním směsi F₂ a platiny za kontrolovaných podmínek. Fluorid platinový je pevná těkavá látka, která je druhým nejméně stálým hexafluoridem platinových kovů, hned po RhF₆. Tento fluorid je také jedním z nejsilnějších oxidačních činidel. Pentafluoridy jsou také velmi reaktivní a svou strukturou se podobají pentafluoridům osmia, iridia a rhodia. Také velmi snadno podléhají disproportionaci na tetra- a hexafluorid. Fluorid platičitý se získává působením BrF₃ na PtCl₂ při teplotě 200 °C. Tato látka je velice citlivá na vodu, ve které prudce hydrolyzuje. Ostatní halogenidy se připravují přímým slučováním prvků. Chlorid je rozpustný ve vodě, naopak jodid a bromid se rozpouští v alkoholu a etheru lépe než ve vodě. Tetrahalogenid tvoří ještě palladium, které se sensoricky podobá PtF₄ (oba jsou červené). Právě trihalogenidy palladia nejsou známy. Při pokusech o přípravu tohoto fluoridu byl získán jako nejstabilnější produkt Pd^{II}[Pd^{IV}F₆]. Chlorid platitý, bromid platitý a předpokládá se, že i jodid platitý obsahují Pt^{II} a Pt^{IV}. Dihalogenidy, vyjma PtF₂, který neexistuje patrně kvůli tomu, že platina ve spojení s fluorem (prvek silných oxidačních účinků) neudrží svůj nižší oxidační stav. Fluorid palladnatý se připravuje varem Pd^{II}[Pd^{IV}F₆] s SeF₄ pod zpětným chladičem. PdCl₂ a PtCl₂ existují ve dvou izomerech. První izomer α-PdCl₂ má řetězovitou strukturu a každý atom palladia je čtvercově koordinován. Druhý izomer β-PdCl₂ je hygroskopický a jeho strukturu tvoří oktaedrické jednotky Pd₆Cl₁₂, ve kterých Pd^{II} přednostně uplatňuje čtvercovou geometrii. Hnědo zelený α-PtCl₂ se nerozpouští ve vodě, ale za to velmi dobře v kyselině chlorovodíkové. Druhý izomer platiny β-PtCl₂ je izomerní s β-PdCl₂. Bromid a jodid palladnatý vznikají působením Br₂ na Pd, respektive vysrážením z vodného roztoku chloridu palladnatého přidávkem jodidu. Jak jodid, tak bromid platnatý se připravují tepelným rozkladem tetrahalogenidů. Oba se vyznačují nestálostí a nedají se získat v dostatečně čisté formě. Halogenidy platiny a palladia jsou přehledně uvedeny v tabulce 3 [1].

Tabulka 3: Souhrn halogenidů platiny a palladia podle oxidačního stavu [1].

	VI	V	IV	III	II
fluoridy	PtF ₆	[PtF ₅] ₄	PdF ₄ PtF ₄		PdF ₂
chloridy			PtCl ₄	PtCl ₃	α-PdCl ₂ α-PtCl ₂
bromidy			PtBr ₄	PtBr ₃	PdBr ₂ PtBr ₂
jodidy			PtI ₄	PtI ₃	PdI ₂ PtI ₂

2.1.5.4 Komplexní sloučeniny

Kromě PtF_6 a $[\text{PtF}_5]_4$ není známo, že by tyto kovy tvořily komplexy s vyšším oxidačním stavem než je IV. Komplexy s tímto oxidačním stavem se dají charakterizovat jako oktaedrické a diamagnetické látky. Palladičité komplexy se vyznačují menší stálostí oproti analogickým platičítým komplexům. Nejznámější jsou aniontové komplexy tohoto typu $[\text{PdX}_6]^{2-}$, kde za X může být použit fluor, chlor nebo brom. Tyto komplexy se připravují rozpuštěním kovového palladia v lučavce královské a snadno se redukuje na Pd^{II} . Platičité komplexy jsou kineticky inertní a termodynamicky stabilní. Nejčastějšími sloučeninami s tímto oxidačním stavem jsou $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ a $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (aq). Obě tyto látky slouží jako výchozí látky k přípravě dalších sloučenin Pt^{IV} . Kyselina chloroplaticitá se připravuje nejčastěji rozpuštěním platinové houby v lučavce královské a několikanásobným odpařením vzniklého roztoku s HCl [1].

Existence Pt^{III} a Pd^{III} se zatím nepodařilo jednoznačně prokázat. U sloučenin, u kterých se předpokládalo oxidační stav III na centrálním atomu, bylo nakonec zjištěno, že se jedná o centrální atomy v různých oxidačních stavech. Příkladem může být $\text{Pt}(\text{EtNH}_2)_4\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, který má řetězovitou strukturu tvořenou střídavě se měnícími oktaedricky a čtvercově koordinovanými komplexy Pt^{IV} a Pt^{II} , které jsou vzájemně propojené atomem chloru [1].

Palladnaté a platnaté komplexy jsou diamagnetické a téměř vždy čtvercově rovinné. Mezi nejčastější komplexy těchto kovů v tomto oxidačním stavu patří především komplexy odvozené od amoniaku či aminů. Obecně se dají zapsat takto $[\text{ML}_4]^{2+}$ a $[\text{ML}_2\text{X}_2]$, kde M je kov, L představuje amoniak nebo amin a X znázorňuje halogenid. V chemii palladnatých a platnatých komplexů se můžeme setkat s případy vazebné izomerie. Mezi nejvýznamnější látku s oxidačním stavem II patří také *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, též známá jako *cis*-platina. Jedná se o látku s protinádorovým účinkem [1].

2.1 Vliv na zdraví

Platinové kovy jsou emitovány převážně v kovové formě, a proto byly dlouhou dobu považovány za biologicky inertní a tím pádem i minimálně dostupné pro živé organismy. Toto tvrzení bylo umocněno zjištěním, že ve výfukových plynech se nachází pouze 1 % platiny v rozpustné formě. Novější studie ovšem poukazují na to, že toto procento může být vyšší, a proto mnoho nových výzkumů zabývajících se vlivem platinových kovů na zdraví, dochází k závěru, že tyto kovy mohou představovat zvýšené riziko pro zdraví, než se dříve předpokládalo. Emitované platinové kovy mohou být snadno mobilizovány anebo rozpuštěny v různých sloučeninách, běžně se vyskytujících v životním prostředí. Díky tomu se zvyšuje jejich biologická dostupnost. Pro určení odhadu potenciálního rizika pro člověka z expozice platinových kovů z životního prostředí je třeba znát formu, ve které se tyto kovy v životním prostředí vyskytují a znát i jejich biodostupnost. V současnosti již máme představu o množství těchto kovů v různých environmentálních matricích, avšak znalost jejich transformací, speciace, chování a biodostupnosti v životním prostředí a v tělech organismů stále není pořádně zmapována. Tyto kovy mohou být transformovány na toxičtější látky po příjmu organismem. Významný podíl platinových kovů se nachází také na jemných částicích ve vzduchu. Bylo zjištěno, že inhalací těchto částic dochází k větší pravděpodobnosti vzniku onemocnění. Například pokud jsou přítomny v plicích tekutinách chloridy, může dojít k tvorbě halogenovaných komplexů platinových kovů, což může vyvolat

poškození plicních buněk. Proto se dá usuzovat, že tyto kovy představují pro zdraví určité riziko a to zejména u zranitelných skupin, kterými jsou malé děti a starší osoby [2, 3, 4].

2.1.1 Toxicita

Většina dostupných informací týkající se toxicity platinových kovů se týká platiny, jejíž sloučeniny bývají využívány pro své cytostatické vlastnosti. Jedná se o komplexy platiny, karboplatinu a *cis*-platinu, které jsou samy o sobě mutagenní a podle IARC (International Agency for Research on Cancer) se řadí mezi látky podezřelé z karcinogenity pro člověka. Kovové palladium způsobuje kontaktní dermatitidu a dokonce některé soli palladia mohou způsobovat vážné kožní a oční podráždění. Rhodium je z hlediska toxikologie takřka neznámé [4].

Kyselina hexachloroplatičitá je vysoce nefrotoxická pro potkany, avšak kovová platina je považována za biologicky inertní. Dále bylo zjištěno, při pokusech na potkanech, že při vystavení 4 týdenní expozici (pomocí žaludeční sondy) platinovým kovům bylo způsobeno poškození DNA, ledvin a nadledvinek. Soli palladia mají nižší genotoxicitu v porovnání s platinou. Je známo jen velmi málo informací o autoimunitních účincích platinových kovů při jejich expozici. Avšak kovové ionty, které vykazují vysoký oxidačně-redukční potenciál, jako tomu je například u Pt^{IV} , mají schopnost denaturovat proteiny oxidující síru obsaženou v postranních řetězcích aminokyselin. Dále mohou kovové ionty jako je Pt^{II} tvořit koordinační komplexy s proteiny. Platina je transportována s proteiny do jater a ledvin, kde se hromadí předtím, než je vyloučena z těla. V játrech a ledvinách se Pt^{II} váže na metalothionein. Asociační konstanta Pt^{II} na metalothionein v králíčích játrech byla přibližně 30 a 107 krát vyšší než u kadmia a zinku. Byl také zkoumán potenciál $PtCl_2$, $PdCl_2$ a $RhCl_3$ zasahovat do aerobního dýchání na buněčné úrovni za použití kvasinek (*Saccharomyces cerevisiae*). Bylo zjištěno, že koncentrace kovu úzce koreluje s akutní respirační inhibicí. Nejnižší experimentální dávka, která indukuje nepříznivé účinky, byla pro palladium stanovena na $161 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, $120 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ pro platinu a $60 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ pro rhodium. Z těchto dat se dá usoudit, že rhodium je více toxické než platina a palladium. Množství vyloučeného palladia a rhodia močí je vyšší než u platiny, to naznačuje odlišnou mobilitu těchto kovů, jakož i různý příjem a metabolismus těchto kovů [3, 5, 6].

Výzkumy prokázaly, že se platinové kovy mohou transformovat na rozpustnější a tím i biologicky dostupnější sloučeniny po jejich vstupu do životního prostředí. Tým kolem S. R. Dahlheimera zjistil, že siderofory (látky produkované mikroorganismy a rostlinami v půdě za účelem zvýšení dostupnosti železa) vytvářejí se platinou a palladiem komplexy a tím zvyšují jejich mobilitu. Vyšší biodostupnost byla u těchto kovů zaznamenána také u huminových a komplexotvorných látek jako je například EDTA, kdy byla zjištěna zvýšená rozpustnost platiny a palladia v tucích. To může mít za následek akumulaci ve vodních organismech. Za nejvíc rozpustné a tím i více biodostupné je považováno palladium [4, 7].

Můžeme se ovšem setkat s alergií na platinové soli, která je označována jako platinosa. Projevuje se u lidí, kteří přichází do kontaktu s těmito sloučeninami. Platinosa se vyznačuje těmito příznaky: projevuje se podrážděním nosu a horních cest dýchacích, kýcháním, kašláním. Někdy se projevují i astmatické příznaky jako jsou bolest na prsou, sípání a dušnost. Dále se můžeme setkat s alergickou kontaktní dermatitidou ze solí palladia a rhodia [5].

2.1.2 Platinové kovy v půdách

Půda je jednou z nejdůležitějších složek životního prostředí, která může být znečištěna platinovými kovy. Antropogenní emise PGE vedou k výraznému nárůstu jejich koncentrací v půdách v blízkosti silnic. Množství těchto kovů v půdě je závislé na intenzitě provozu a stavu vozovky. Bylo zjištěno, že koncentrace platiny, palladia a rhodia se snižují s rostoucí vzdáleností odběrového místa od vozovky. Nalezené množství také záleží na hloubce odběru, což bývá spojováno s pomalou migrací těchto kovů v půdě. Mobilita v půdě závisí na pH, oxidačně-redukčním potenciálu a salinitě půdy [6].

Tým kolem Suhonga Pana sledoval v roce 2007 kontaminaci půdy platinovými kovy (Pt, Pd, Rh) v čínských a indických městech. V práci sleduje pět čínských měst a dvě indická města s různou zatížeností dopravy. Po zprůměrování jejich výsledků se dá říct, že průměrné množství platiny v Číně se pohybuje kolem $31,5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, palladia kolem $24,3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ a rhodia kolem $7,7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ půdy. Průměrné výsledky v Indii ukazují, že platina je zastoupena v půdách v průměrném množství $5,9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, palladium kolem $9,2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ a rhodium kolem $0,8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. Na základě těchto dat se dá jednoznačně usoudit, že půda v Číně je více kontaminovaná platinovými kovy než půdy v Indii. To se dá přičíst tomu, že automobilové katalyzátory se v Číně používají již od roku 1990, zatím co v Indii byly zavedeny až v roce 2005. Podle autora má vliv i vytíženost dopravy v daných městech. Obsah kovů v půdách v Číně se dá seřadit následovně $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Rh}$, zatím co v Indii je zastoupení kovů v půdě následující $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh}$. Tyto výsledky potvrzují skutečnost, že zavedení katalyzátorů do automobilů má vliv na městské prostředí [8].

Tým kolem Martina Mihaljeviče sledoval množství platinových kovů v půdách českých měst - Prahy a Ostravy. Vzorky byly odebírány v parcích obou měst z různých hloubek (0-10 cm, 10-20 cm a 20-30 cm). Nejvyšší hodnoty platinových kovů byly zjištěny v Praze, avšak maxima byly v obou městech nalezeny v centrech viz. tabulka 4. To je zapříčiněno pomalejší jízdou a tzv. „stop-and-go“ jízdním režimem, při kterém dochází k ustavičnému zastavování a následným rozjezdům automobilů. Dále vypočetli rychlost migrace kovu v půdním profilu na $1,1\text{-}2,2 \text{ cm} \cdot \text{rok}^{-1}$. Proto byly a můžou být nalezeny platinové kovy i ve větších hloubkách a nejen v povrchové části půdy [9].

Kolektiv kolem Hubertuse Wichmanna sledoval platinové kovy, které se uvolňují z katalyzátorů automobilů v německém městě Braunschweig. Vzorky půdy byly odebírány v různých vzdálenostech od vozovky (0,1; 2,5; 5,0; 7,5; 10; 20 a 50 m) a z různých hloubek (0-2; 2-5 a 5-10 cm). Výsledky v jeho práci prokázaly, že s rostoucí vzdáleností od vozovky se množství platinových kovů snižuje. Dále jeho výsledky potvrzují fakt, že v horní vrstvě půdy se nachází nejvíce sledovaných kovů. Maximální množství platiny bylo zjištěno ve vzdálenosti 100 m od vozovky a získaná hodnota byla $50,4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. Ze stejné vzdálenosti byly získány i maximální hodnoty pro palladium $43,3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ a rhodium $10,7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ [10].

Vědecký tým okolo Liua Yuyana sledoval množství platinových kovů v půdách v čínských městech Shanghai a Urumqi. Shanghai zastupuje velmi rozvinuté město s 250 miliony automobily a ročními srážkami kolem 1 200 mm. Oproti tomu Urumqi leží v blízkosti hor, vozový park představuje asi 500 000 automobilů a roční srážky se pohybují přibližně kolem 240 mm. Ve své práci se zabýval množstvím platinových kovů vztahované na roční období. Vzorky byly odebírány ze svrchní části půdy (0-10 cm) u silnic s rozdílnou dopravní zátěží a rozdílnými rychlostními limity. Zjistili, že průměrné koncentrace PGE v Shanghai byly v různých ročních obdobích rozdílná. Nejvyšší hodnoty byly pozorovány v zimě a na podzim,

naopak nejmenších na jaře a v létě. Dále pozorovali největší zastoupení palladia v porovnání s ostatními kovy v Urumqi. Z toho lze usuzovat, že v Urumqi jsou více používané katalyzátory bohatší na palladium, než tomu je v Shanghai. Ze svých výsledků vyvodili závěr, že při vyšší rychlosti se uvolňuje větší množství platinových kovů z katalyzátoru a že rychlost větru hraje jen malou roli při distribuci PGE v okolí pozemních komunikací. Získané hodnoty platiny, palladia a rhodia z této práce a mnoha dalších jsou uvedeny v tabulce 4[11].

P. S. Hooda a spol. se zabývali množstvím PGE v půdách, které byly v těsné blízkosti silnic v anglických městech Oxford a Londýn. Ve své studii zjistil, že koncentrace těchto kovů s rostoucí vzdáleností opět klesá, avšak v půdách se v největším množství vyskytovalo palladium. To autor práce vysvětluje tím, že v době studie byl trend nahrazovat v katalyzátorech drahou platinu levnějším palladiem. Anebo to může být způsobeno silnější vazbou palladia v půdě ve srovnání s platinou a rhodiem [12].

Tabulka 4: Množství platinových kovů v půdách různých měst světa.

země	město	Pt [ng·g ⁻¹]	Pd [ng·g ⁻¹]	Rh [ng·g ⁻¹]	metoda	zdroj	
Čína	Beijing	7,60-126	3,38-57,5	0,97-31,4			
	Guangzhou	6,56-90,9	6,68-120	1,99-31,7			
	Hong Kong	15,4-160	6,93-107	1,61-34,5	ICP-MS	[8]	
	Macao	3,58-21,9	2,01-27,3	0,44-5,63			
	Qingdao	3,72-9,72	3,26-13,4	1,00-2,88			
	Shanghai	0,7-100,6	7,7-100,8	0,2-65,3	ICP-MS	[11]	
Indie	Urumqi	2,6-35,8	13,2-109,4	1,7-13,5			
	Mumbai	3,20-9,40	1,32-42,4	0,24-1,36	ICP-MS	[8]	
Německo	Kolkata	2,59-9,43	1,31-4,07	0,40-2,27			
	Braunschweig	1,3-50,4	0,89-43,3	0,18-10,7	ICP-MS	[10]	
Česká republika	Praha	0,76-159,5	LOQ-49,79	LOQ-3,86	ICP-MS	[9]	
	Ostrava	LOQ-2,25	LOQ-0,99	LOQ-0,09			
	Brno		LOQ-14,67	-	-	ETA-AAS	[13]
			LOQ-100,8	-	-	ETA-AAS	[14]
		20,23-79,52	LOQ-23,37	-	ETA-AAS	[15]	
Rusko	Moskva	LOQ-520,9	LOQ-180,6	-	ICP-OES	[15]	
Izrael	Jeruzalém	LOQ-44	-	-	ICP-MS	[16]	
Rakousko	Rankweil	2,89-134	0,79-24,5	0,40-13,2			
	Südost-Tangente	2,01-38,9	0,86-6,41	0,15-3,39	ICP-MS	[17]	
	Knittelfeld	1,13-32,4	0,90-6,77	0,17-3,11			
Austrálie	Perth	30,96-153,2	13,8-108,5	3,47-26,55	ICP-MS	[18]	
Brazílie	São Paulo	0,31-17,4	1,1-58,0	0,07-8,2	ICP-MS	[19]	

2.2 Platinové kovy jako katalyzátor

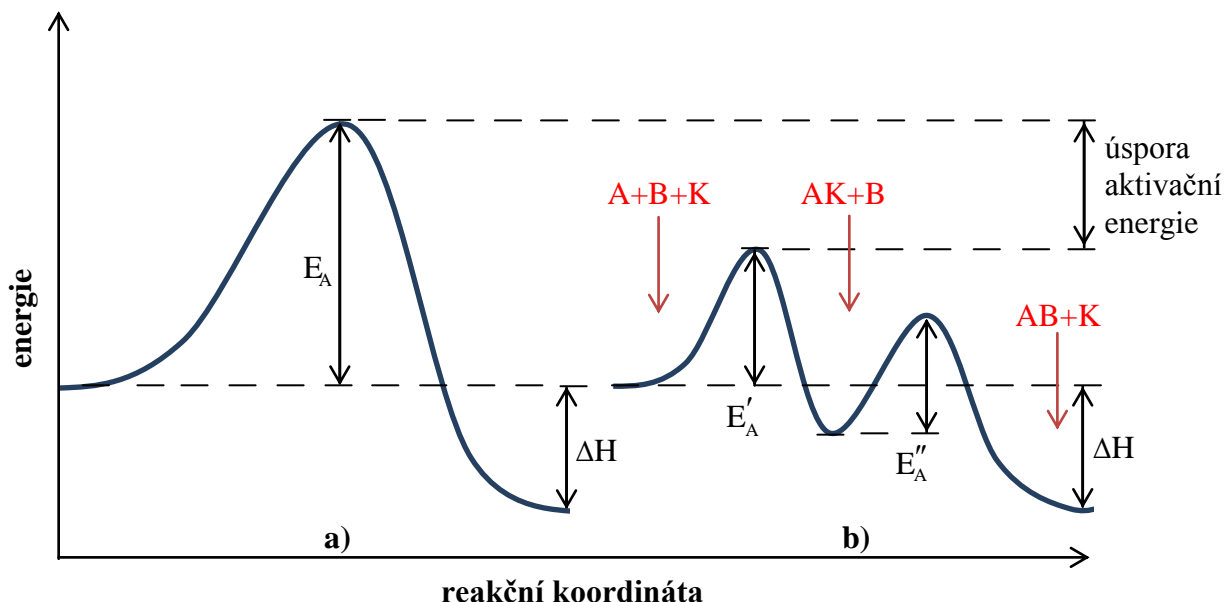
2.2.1 Fyzikálně-chemický katalyzátor

Podle Wilhelma Oswalda se definuje katalyzátor jako látka, která mění rychlost chemické reakce. Tato látka se neobjevuje v sumárním zápisu reakce. Katalyzátor mění pouze rychlost chemické reakce, ne však polohu chemické rovnováhy. Látka, která plní roli katalyzátoru, vystupuje z reakce v nezměněném stavu (viz rovnice 1 a 2). V dnešní době je více než polovina základních průmyslových procesů založena na katalytických procesech [20].



Katalyzátor snižuje velikost aktivační energie dané reakce. Aktivační energie je energie, kterou je třeba dodat systému, aby úspěšně proběhla chemická reakce. Pokud je aktivační energie reakce vysoká, je jen malá část molekul reakční směsi energeticky schopná dosáhnout této hodnoty, aby došlo k chemické přeměně. Hodnota rychlostní konstanty je velmi nízká. Pokud je aktivační energie požadované reakce nízká, dochází k přeměnám velkého počtu molekul a rychlostní konstanta této reakce je vysoká. Katalyzátor u reakcí s vysokou aktivační energií snižuje aktivační energii, což má za následek, že rychlostní konstanta dané reakce vzroste a reakce probíhá rychleji [20].

Funkce katalyzátoru spočívá v nalezení energeticky méně náročného mechanismu, než byl původní nekatalyzovaný mechanismus. Po přidavku katalyzátoru se utvářejí meziproducty s molekulami původní reakční směsi, přičemž další reakce vzniklého meziproductu vede k obnově katalyzátoru a vzniku produktů. Oba tyto kroky mají nižší aktivační energii, dochází k nárůstu rychlostních konstant, což způsobuje rychlejší reakci, než měla původní nekatalyzovaná reakce. Na obrázku 1 můžete vidět znázornění tohoto jevu [20].



Obrázek 1: Průběh reakce: a) bez katalyzátoru b) za účasti katalyzátoru podle [21].

2.2.2 Automobilový katalyzátor

Výrazného snížení škodlivých emisí u zážehových motorů automobilů můžeme dosáhnout těmito systémy:

- 1) systémem se sekundárním vzduchem,
- 2) zpětnou recirkulací výfukových plynů,
- 3) katalyzačními systémy.

Pro účely této diplomové práce se hlouběji budu zabývat pouze jedním z těchto systémů a to systémem katalyzačním.

Při snižování množství škodlivin ve výfukových plynech u zážehových motorů se používají dva katalyzační systémy. Jeden využívá oxidační katalyzátor a je označován jako dvojcestný katalyzátor. Druhý využívá oxidačně-redukční katalyzátor, který je též známý pod názvem trojcestný katalyzátor [22].

2.2.2.1 Dvojcestný (oxidační) katalyzátor

Dvojcestný katalyzátor pracuje s chudou zápalnou směsí, která má přebytek vzduchu. Pomocí spalování (oxidace) dochází k přeměně oxidu uhelnatého a uhlovodíků na vodní páru a oxid uhličitý. Obsah oxidů dusíku se po průchodu tímto typem katalyzátoru téměř nesnižuje. Dvojcestný katalyzátor již dnes nesplňuje přísné emisní předpisy u zážehových motorů, kvůli obsahu oxidů dusíku. Uplatnění ovšem nachází u vznětových motorů, kde se problém s oxidy dusíku vyřešil recirkulací výfukových plynů, díky čemuž dochází k jejich snížení [22].

2.2.2.2 Trojcestný (oxidačně-redukční) katalyzátor

Tento typ katalyzátoru odstraňuje všechny tři škodlivé složky (oxid uhelnatý, uhlovodíky a oxidy dusíku) zároveň a s vysokou účinností, která dosahuje až 95 %. Katalyzátor se skládá z nerezového ocelového plechu, nosiče a aktivní katalytické vrstvy. Nosiče jsou dvojího typu a to buď keramické, nebo kovové.

Keramický nosič je keramické těleso válcového tvaru, které je uvnitř tvořeno několika tisíci podélnými kanálky, kterými proudí výfukové plyny. Mezi nosičem a ocelovým obalem je kovové pletivo tvořené ocelovými drátky o průměru 0,25 mm. Toto pletivo má za úkol vyrovnávat různou tepelnou roztažnost obalu a nosiče. Zároveň chrání nosič před mechanickým poškozením.

Kovový nosič se dříve využíval u startovacích nebo pomocných katalyzátorů, které byly uloženy před hlavním katalyzátorem, protože dosahuje rychleji provozní teploty. Díky tomu se začal používat, i přes vyšší cenu, jako hlavní katalyzátor. Mezi jeho další výhody patří možnost vytvoření větší plochy vnitřních kanálků, necitlivost vůči rychlým změnám teploty a vibracím [22].

Vrstvy katalyzátoru

Povrch kovových i keramických nosičů má na svém povrchu základní nosnou vrstvu oxidu hlinitého, která díky svému nerovnému povrchu zvětšuje plochu nosiče přibližně 7 000 krát. Na tuto vrstvu je nanášena napařováním aktivní vrstva, která u dvojčinného katalyzátoru obsahuje platínu a palladium a u trojcestného katalyzátoru obsahuje kromě platiny a palladia ještě rhodium. Palladium a platina urychlují oxidaci oxidu uhelnatého a uhlovodíků a rhodium

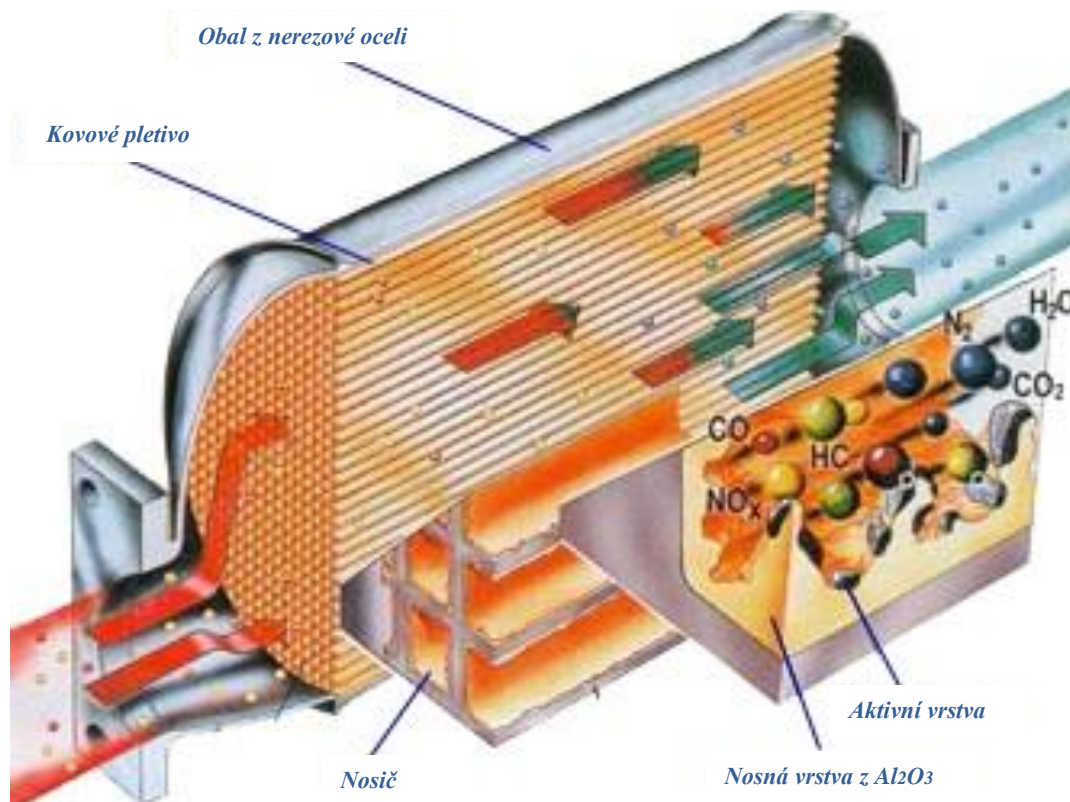
redukuje oxidy dusíku. V jednom katalyzátoru nalezneme 2 až 3 gramy platinových kovů [22].

Tabulka 5: Rozdíly mezi dvojecestným a trojecestným katalyzátorem podle [22].

	dvojecestný katalyzátor	trojecestný katalyzátor
Reakce probíhající v katalyzátoru	oxidace	oxidace-redukce
Zachycené polutanty	CO, uhlovodíky	CO, uhlovodíky, NO _x
Obsah platinových kovů	platina, palladium	platina, palladium, rhodium

2.2.2.3 Provozní podmínky

Velmi důležitý ukazatel je provozní teplota, protože snižování škodlivin začíná až při teplotě 250 °C. Pro dlouhou životnost a vysokou účinnost jsou ideální provozní podmínky v teplotním rozmezí od 400 °C do 800 °C. Při teplotách mezi 800 °C až 1 000 °C dochází k silnějšímu spékání podkladové vrstvy a platinových kovů, což vede k snižování povrchu aktivní hmoty a dochází k tepelnému stárnutí. Při teplotách nad 1 000 °C už dochází k velmi silnému tepelnému stárnutí, které může zapříčinit až úplné vyřazení katalyzátoru z provozu. Při porouchání motoru může teplota katalyzátoru přesáhnout teplotu 1 400 °C, což má za následek roztavení nosiče a úplné zničení katalyzátoru. Dalším předpokladem pro dlouhou životnost katalyzátoru je používat bezolovnatý benzín. Olovo se může usadit přímo na povrchu nebo zanést póry aktivní vrstvy. Za příznivých podmínek je průměrná životnost katalyzátoru 120 000 km [22].



Obrázek 2: Schematický řez katalyzátorem podle [23].

2.2.2.4 Historie

První automobily s katalyzátory se objevily na silnicích v Japonsku a Spojených státech amerických už v roce 1975. V Evropě se staly povinnou výbavou nových vozů v roce 1993 v souvislosti s přijetím norem EURO. V tabulce 6 jsou uvedeny přesné roky, ve kterých se v daných zemích začaly používat katalyzátory v automobilové dopravě. Zavedení katalyzátorů výrazně snížilo množství vznikajících emisí z výfukových plynů, avšak zvýšilo koncentraci platinových kovů v životním prostředí. Především platinu, palladium a rhodium nalezneme ve větším množství, než tomu bývalo, v environmentálních matricích, jako jsou půda, silniční prach, vegetace, vodní toky atd. Hlavními faktory, které mají vliv na uvolňování platinových kovů z katalyzátorů, se dají rozdělit do dvou skupin. Jsou to vnitřní faktory, kterými jsou stárnutí a termochemické namáhání. Druhou skupinou jsou faktory externí, mezi které se řadí vibrace a mechanické poškození během jízdy. Paraskevas s kolegy zkoumal 31 vozů od různých výrobců s různou kapacitou motoru a stářím. Zjistili, že nové katalyzátory stejně jako motory s větší kapacitou uvolňují do životního prostředí víc platinových kovů ve srovnání se staršími katalyzátory a motory s nižší kapacitou [4, 24, 25, 26].

V následující tabulce 6 naleznete u vybraných zemí rok, ve kterém byly zavedeny automobilové katalyzátory v automobilové dopravě. Dá se tedy usuzovat, že od uvedeného data se ve větší míře začínají dostávat platinové kovy do životního prostředí z automobilových katalyzátorů.

Tabulka 6: Roky, kdy byly zavedeny katalyzátory v automobilové dopravě ve vybraných zemích.

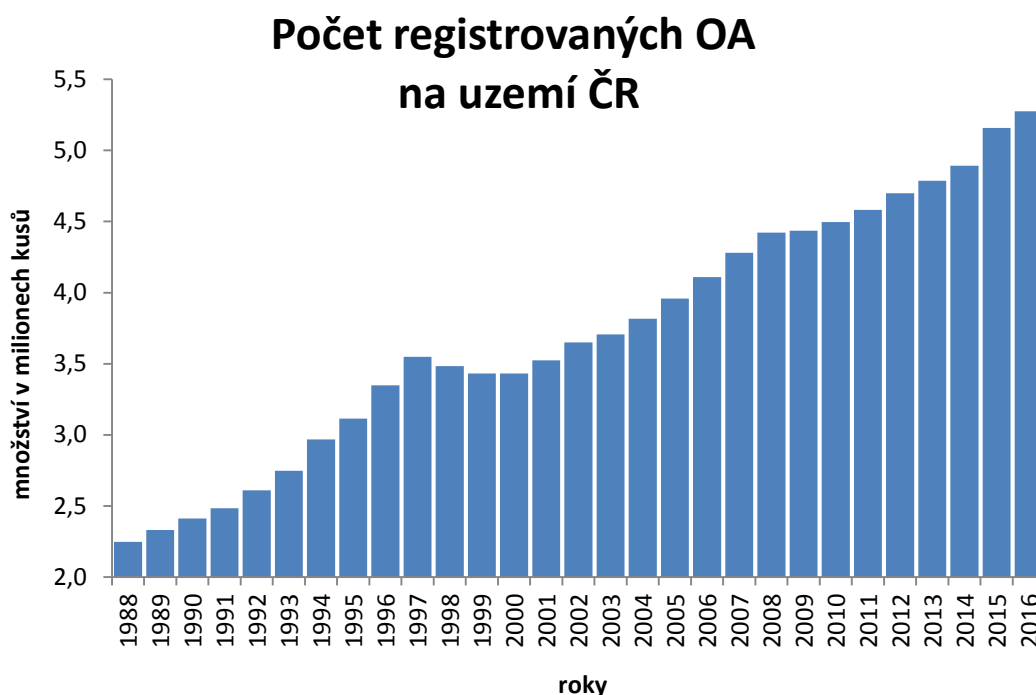
stát	rok zavedení katalyzátorů v automobilové dopravě	zdroj
Spojené státy americké	1975	[4, 25]
Japonsko	1975	[4]
Německo	1984	[25]
Austrálie	1986	[18]
Rakousko	1987	[17]
Švédsko	1989	[5]
Čína	1990	[8]
Česká republika	1993	[24, 25]
Evropská unie	1993	[4, 24]
Izrael	1993	[16]
Mexiko	1994	[19]
Brazílie	1996	[19]

2.3 Složení vozového parku v ČR

K 30. 6. 2016 bylo na území České republiky registrováno celkem 7 271 129 kusů motorových vozidel všech kategorií. Průměrné stáří celého vozového parku u nás překračuje 17 let, respektive činí 17,83 let.

Množství registrovaných osobních automobilů na našem území neustále roste, tak jak můžete vidět na grafu 3. K 30. červnu 2016 bylo registrováno 5 274 554 automobilů, což je o 116 038 automobilů více, než bylo na konci roku 2015. Až na drobné odchylky se dá říci, že

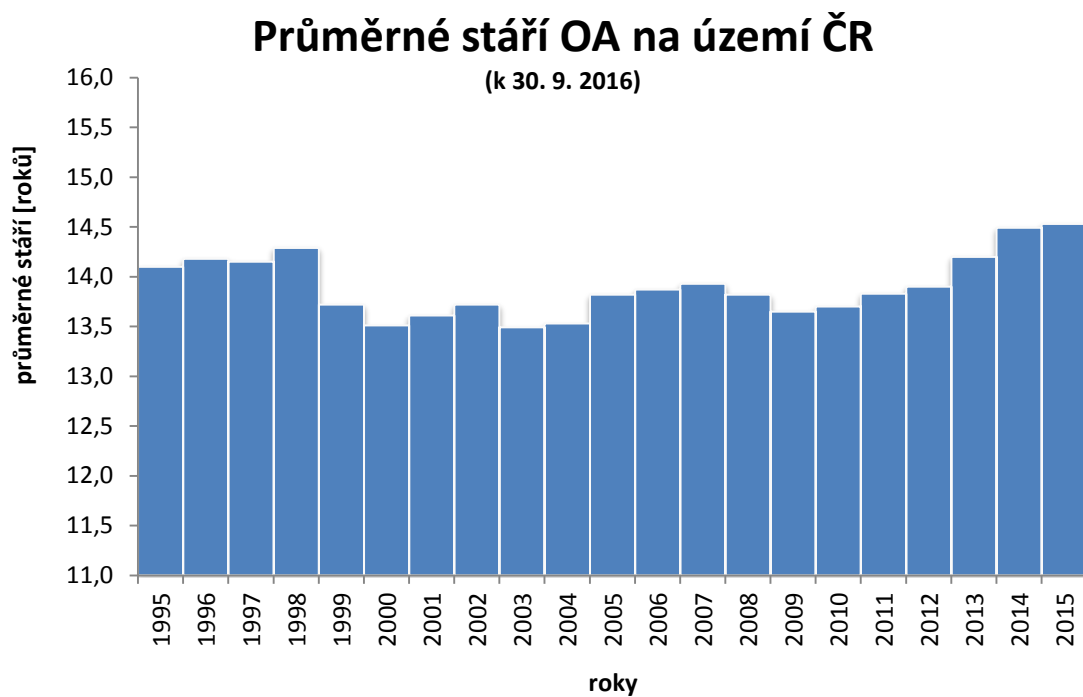
množství osobních automobilů na našem území s každým rokem lineárně roste. Pokles v okolí roku 1999 byl způsoben masovým vyřazováním starších vozidel ve vazbě na povinně smluvní pojištění [27, 28].



Graf 3: Počet registrovaných osobních automobilů na území České republiky k datu 30. 6. 2016 [27, 28].

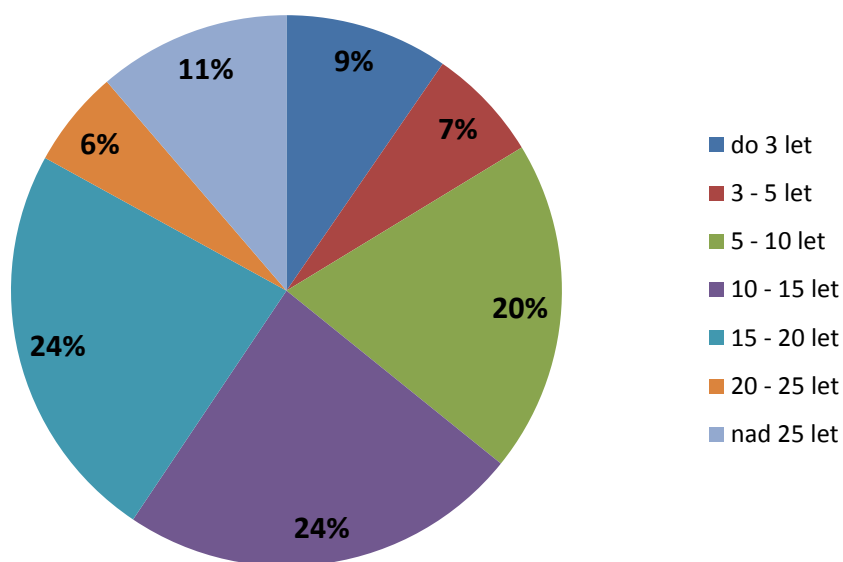
Průměrné stáří osobních automobilů v naší republice v posledních letech opět vzrostlo. K datu 30. 9. 2016 bylo průměrné stáří osobních automobilů 14,53 let. V grafu 4 lze pozorovat snížení průměrného stáří automobilů v letech 1999 a 2000 se připisuje přechodu na povinně smluvní pojištění. To mělo za následek trvalé vyřazení starších automobilů z provozu. V roce 2003 došlo také k vyřazení relativně velkého počtu starších automobilů, což se projevilo i na průměrném stáří vozového parku v ČR. Následovalo období pozvolného růstu až do roků 2008 a 2009, kdy proběhla kampaň kanceláře pojistitelů související s poplatky za první registraci a přeregistraci starších automobilů. Od té doby opět roste průměrné stáří osobních automobilů [27].

Procentuální zastoupení stáří osobních vozidel k 31. 12. 2015 můžete vidět v grafu 5. Zde jsou rozděleny vozy do sedmi kategorií podle toho, jak jsou staré. Z tohoto výsečového grafu lze vyčíst, že na našem území se pohybuje 64 % automobilů, které jsou starší 10 let. Stárnutí vozového parku je spojováno s velkým množstvím dovážených ojetých vozů z okolních států. Vliv na to má také nízká obnova vozového parku novými automobily, která se u nás pohybuje kolem 4,5 % z celkového počtu registrovaných vozidel. Pro porovnání s motoristicky vyspělými zeměmi v tomto aspektu zaostáváme, protože u nich se tento parametr pohybuje v rozmezí 6-10 %. Je jasné, že stárnutí vozového parku se nepříznivě odráží na životním prostředí, ať už se jedná o znečišťování ovzduší či kontaminování půd těžkými kovy v okolí dopravních cest [29].



Graf 4: Průměrné stáří osobních automobilů na území České republiky k datu 30. 9. 2016 [27].

Stáří vozového parku OA v ČR (k 31. 12. 2015)



Graf 5: Stáří vozového parku osobních automobilů v České republice k 31. 12. 2015 [29].

2.4 Vzorkování půdy

Vzorkování půdy je jeden z nejobtížnějších procesů, se kterým se můžeme v průběhu celé stopové analýzy setkat. Je velmi pravděpodobné, že analyt, který chceme stanovit, může být v dané lokalitě nepravidelně distribuován. Distribuce může být vertikální, ale i horizontální. Koncentrace analytu v půdě závisí na jeho rozpustnosti ve vodě a typu půdy. O množství analytu, které bude ve vzorku nalezeno, rozhoduje počet vzorků a jejich velikost, stejně tak i vhodný výběr vzorkovacích míst, kde probíhal odběr vzorku. Při vzorkování v terénu používáme upravené rýče, vrtáky nebo trubkové vzorkovače. S ohledem na charakter analytu volíme vhodnou hloubku odběru vzorku. V případě polí se vzorkuje do hloubky 15 až 25 cm. Při vzorkování platinových kovů, se odebírá vrchní vrstva půdy. Například při vzorkování půdy mezi brazilskými městy São Paulo a Jundiaí se odebírala půda do hloubky 5 cm s tím, že půda byla zbavena vegetace. Terénní vzorky se v terénu pořádně homogenizují a následně dojde k snížení hmotnosti pomocí kvartace, která se opakuje, dokud nedojde ke snížení hmotnosti vzorku na potřebné množství [19, 30]. Laboratorní vzorek je přepraven do laboratoře, ale ještě před tím by měl být označen těmito údaji:

- 1) datem a čas odběru,
- 2) identifikace osoby, která vzorkování provedla,
- 3) označením místa odběru (GPS souřadnice),
- 4) velikostí vzorku,
- 5) typem půdy,
- 6) hloubkou odběru,
- 7) schématem odběru,
- 8) balení a uchování vzorku.

Dále mohou být doplněny informace týkající se srážek, či teploty. V laboratoři následuje opětovná homogenizace vzorku, sušení na vzduchu a přesítování přes síto s velikostí ok 2 mm. Poté se vytvoří analytický vzorek, který se suší do konstantní hmotnosti, kvůli přepočtu výsledku na suchou půdu [30].

Kolektiv kolem F. Zereiniho se mimo jiné zabýval stanovováním platinových kovů v půdě v blízkosti dálnice mezi Frankfurtem nad Mohanem a Wiesbadenem. Vzorky půdy byly odebírány ve vzdálenosti 1 m od silnice a z hloubky 20 cm. Při analyzování vertikálního profilu odebrané půdy si určil interval s krokem 4 cm. Zjistili, že nejvíce platinových kovů (stanovovali Pt a Rh) nalezneme v prvních čtyřech centimetrech odebrané půdy [31].

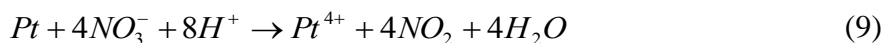
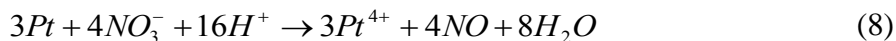
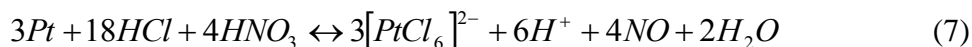
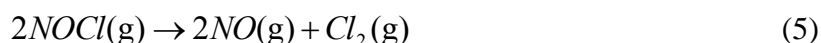
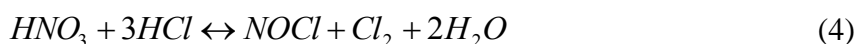
2.5 Vyluhování platinových kovů

Pro vyluhování platiny a ostatních kovů se nejčastěji používá loužení v kyselinách, kterými mohou být kyselina sírová, chlorovodíková, či dusičná nebo jejich směs. Dále se může využít peroxid vodíku a roztoky kyanidů, či jodidů [32].

2.5.1 Loužení v lučavce královské

Vyluhování kovu se řídí především tvorbou komplexu, potenciálem a hodnotou pH v použitém roztoku. Platina tvoří stabilní chloro-komplexy v roztocích chloridů při vysokých koncentracích kyseliny. Zvýšení oxidačního potenciálu může být podpořeno použitím oxidačního činidla. Ostatní platinové kovy jako palladium, rhodium také tvoří chloro-komplexy, avšak kvůli nižšímu potenciálu budou vyluhovány pomaleji [32].

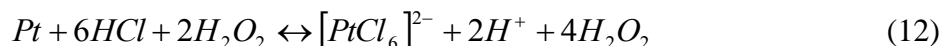
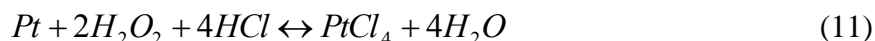
Kyselina dusičná, jako oxidační činidlo, je vhodná pro vyluhování platiny, protože má oxidační potenciál rovný 0,96 V, jak popisuje rovnice 3. Pokud rozpouštíme platinu v roztoku lučavky královské, vzniká nám chlorid nitrosylu (NOCl) a chlor (Cl_2), které poskytují vysoký oxidační potenciál a působí jako komplexotvorné činidlo. Kyselina dusičná s kyselinou chlorovodíkovou podstupují reakci podle rovnic 4 a 5 [32].



Toto loužení není příliš šetrné k životnímu prostředí, protože dochází k emisím toxických plynů podle rovnic 3-9. Při míchání kyseliny chlorovodíkové s kyselinou dusičnou vznikají toxické plyny chloridu nitrosylu a plynný chlor. Chlorid nitrosylu se dále rozkládá na oxid dusnatý a chlor. Oxid dusnatý je toxický a způsobuje úbytek ozonu v ozonové vrstvě. Navíc se může v atmosféře převést na kyselinu dusičnou, což má za následek vznik kyselých dešťů. Proto je tento plyn odstraňován z výfukových plynů pomocí katalyzátoru [32].

2.5.2 Loužení v přítomnosti peroxidu vodíku

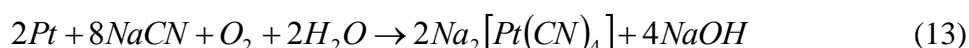
Peroxid vodíku je silné oxidační činidlo se standardním elektrodoým potenciálem rovným 1,77 V. Některé studie ukázaly, možnost nahrazení kyseliny dusičné v lučavce královské peroxidem vodíku. Rozpouštění platiny je popsáno následujícími rovnicemi 10-12. Tento postup je přívětivější k životnímu prostředí, neboť vzniká méně nebezpečných plynů [32].



Tým kolem E. Kizilaslana se zabýval touto problematikou při získávání platiny z automobilových katalyzátorů. Aby došlo k efektivnímu rozpuštění platiny, je třeba dodržet poměr mezi kyselinou chlorovodíkovou a peroxidem vodíku, který je 10:1. Dále zjistili, že s vyšší teplotou probíhá tato reakce efektivněji. Podle autora je jeho postup snadno aplikovatelný do průmyslového provozu [33].

2.5.3 Loužení v roztoku kyanidu

Další metoda je založena na loužení v roztoku kyanidu sodného, který tvoří stabilní komplexy s platinovými kovy. Tato reakce platiny s kyanidem sodným probíhá za podtlaku a můžeme ji popsat pomocí následující chemické rovnice číslo 13 [32].



2.5.4 Loužení jodidem nebo roztokem jodu

Standardní redoxně-oxidační potenciál platiny v jodidovém iontu PtI_6^{2-} je 0,40 V. Tato hodnota je menší než u jiných iontů při pokojové teplotě 25 °C. Pro představu Pt^{IV} má potenciál roven 1,15 V, pro $PtCl_6^{2-}$ je hodnota 0,744 V a pro $PtBr_6^{2-}$ 0,657 V. Proto při použití roztoků obsahujících jod jsou stabilnější než ostatní halogeny. Hlavním jodidem platiny je PtI_6^{2-} za kyselých podmínek. Oxidace a redukce v tomto systému je prezentována těmito rovnicemi 14 a 15. Tento postup loužení je jen velmi málo využívaný [32].



2.6 Extrakce

Pod pojmem extrakce se v analytické chemii chápe převedení analytu přes fázové rozhraní z jedné fáze (kapalné, pevné, plynné) do druhé (pevné, kapalné). Extrakce se dají rozdělit podle skupenství fází, mezi kterými dochází k přestupu.

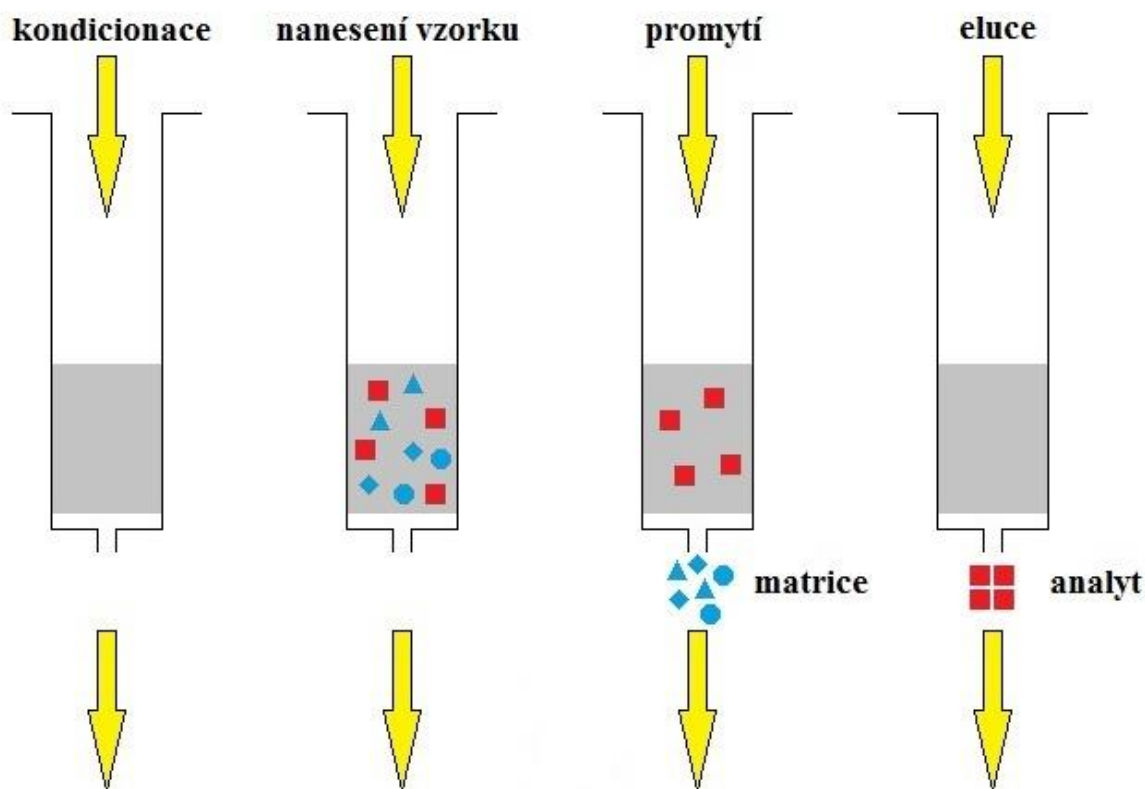
- **Extrakce z pevné fáze do kapalné.** Požadovaná složka je extrahována z pevného materiálu pomocí vhodného rozpouštědla, ve kterém se sledovaná složka dobře rozpouští.
- **Extrakce z kapaliny do jiné kapaliny.** Extrakce je založena na rozdělovací rovnováze v systému dvou nemísitelných kapalin. Sledovaná složka přechází do kapaliny, ve které se lépe rozpouští.
- **Extrakce z kapalné fáze do pevné.** Při extrakci pevnou fází dochází k selektivnímu záchytu sledované složky v pevné fázi SPE (solid phase extraction).
- **Extrakce z kapalné nebo plynné fáze do pevné.** Jedná se o techniku SPME (solid phase microextraction). Kdy dochází k záchytu a zakoncentrování kapalného nebo plynného analytu vlivem adsorpce na vlákno pevného sorbentu [34].

2.6.1 Extrakce tuhou fází (SPE)

Extrakce tuhou fází je v současnosti nejvýkonnější technika pro rychlou a selektivní přípravu vzorku. Podstatou této extrakce je zachycení molekul látky na pevném sorbentu

v důsledku mezimolekulových interakcí. Tato relativně mladá technika má své hlavní výhody v úspoře rozpouštědla a ve výborné selektivitě. Proto se velmi rychle stala poměrně vyhledávanou technikou například pro derivatizaci, čištění, či zakoncentrování stopových množství látek [34].

Extrakce tuhou fází se provádí v extrakčních kolonkách o různých velikostech a s různými sorbenty uvnitř. Průběh práce s těmito kolonkami zahrnuje vždy tyto kroky. Prvním je příprava kolonky, tzv. kondicionace, při které dochází odstranění všech adsorbovaných nečistot, které by mohly kontaminovat vzorek. V dalším kroku dochází k nanesení kapalného vzorku na kolonku. Dochází k zadržení analytu na sorbentu extrakční kolonky. Ve třetím kroku dochází k promytí sorbentu vhodnými rozpouštědly. V tomto kroku dochází k odstranění interferujících složek, aniž by došlo k eluci analytu. Poslední krok je eluce sledovaného analytu, kdy dochází k uvolnění analytu ze sorbentu v extrakční kolonce. K tomu dochází po promytí kolonky vhodným elučním činidlem (rozpuštědlem), které eluuje sorbovaný analyt ze sorbentu. Eluát se jímá do vhodné nádoby a může být dále analyzován. Schematické znázornění tohoto procesu můžete vidět na obrázku 3 [25, 34].



Obrázek 3: Postup při extrakci tuhou fází.

Pro separaci jsou využívány různé mechanismy zachycování látek, spočívající v odlišných molekulárních interakcích mezi sorbentem a analytem. Běžně se uplatňují tyto interakce. Prvním typem jsou vodíkové vazby a dipól-dipólové interakce, které jsou označovány jako polární interakce. Projevují se u polárně vázaných fází a jsou selektivní pro polární sloučeniny. Mezi nepolární interakce se řadí van der Waalsovy síly, které našly své uplatnění u nepolárně vázaných fází, které se vyznačují hydrofobními vlastnostmi. Jejich využití je při extrakci nepolárních až středně polárních sloučenin. Poslední typ interakce, se kterým se u extrakce tuhou fází můžeme setkat, jsou kation-aniontové interakce, založené na elektro-

statických přitažlivých silách mezi nabitými ionty. Uplatňují se v iontoměničích, které podle funkční skupiny můžeme rozdělit na aniontové iontoměniče (anex), nebo na kationtové iontoměniče (katex). Pro stanovení platinových kovů se nejčastěji používají v kombinaci s SPE iontoměničové pryskyřice [34, 35].

2.7 Ionotoměniče

Ionotová výměna byla poprvé popsána roku 1850 v přirozeně se vyskytujících hlinitokřemičitanových minerálech. Avšak většina přírodních iontoměničů se v kyselých roztocích nenávratně rozkládá. Oživení iontoměničů přinesl až úspěšný rozvoj chelátotvorných pryskyřic, které mají vyšší selektivitu pro konkrétní ionty nebo skupiny iontů. V současnosti jsou iontoměniče komerčně dobře dostupné a jsou široce využívány při úpravě vody, v hydrometalurgii, při rafinaci ropy, v potravinářském průmyslu, ve farmacii a při čištění a separaci. Hlavními výrobci pro tuto odvětví jsou společnosti Dow, Purolite, či Lanxess, které poskytují široký výběr iontoměničových pryskyřic [35].

Při popisu vlastností iontoměničových pryskyřic je jedním z hlavních ukazatelů kapacita pryskyřice. Ta je definována jako počet iontů, které jsou vyměnitelné v daném množství pryskyřice. Jinými slovy, jedná se o počet ekvivalentů daného iontu kovu na hmotnost pryskyřice, které mohou být odstraněny z původního roztoku za předpokladu, že bylo dosaženo rovnovážného stavu. Teoreticky vypočtená hodnota kapacity pryskyřice bude vždy větší, než hodnota dosažená v praxi. To je způsobeno tím, že námi sledovanému kovu konkurují jiné kovové komplexy a také, že v reálných podmínkách zřídka dosahujeme rovnováhy. Selektivita iontoměniče pro daný kovový iont je popisována adsorpčními izotermami, které popisují rovnováhu mezi koncentrací iontu v iontoměniči a roztoku. Pomocí Langmuirovy (16) a Freundlichovy (17) izoterm se dá popsat adsorpční rovnováha vyměněného iontu mezi iontoměničem a roztokem. Rovnice pro tyto dva modely jsou vyjádřeny takto [35]:

$$R_e = \frac{K \cdot R_{\max} \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (16)$$

$$R_e = a \cdot (C_e)^b \quad (17)$$

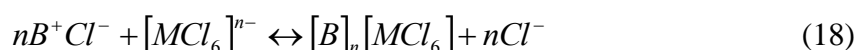
kde R_e je ustanovení rovnováhy v pryskyřici ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), R_{\max} je maximální zisk při rovnováze v pryskyřici ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), C_e je koncentrace roztoku v rovnovážném stavu ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) a hodnoty K , a a b jsou parametrické konstanty. Teoreticky vypočítaný parametr K z Langmuirovy izoterm je přímým měřítkem míry adsorpce. Pokud je tedy hodnota parametru K vysoká pro určitý kovový iont, znamená to, že je pryskyřice selektivní vůči tomuto prvku. U Freundlichovy izoterm nás zajímá parametrická konstanta b , která se pohybuje v intervalu od 0 do 1 a představuje efektivní intenzitu adsorpce nebo různorodost povrchu. Adsorpce je víc heterogenní a příznivá, když se hodnota b blíží k nule [35].

Bylo prokázáno, že vodné roztoky kyseliny chlorovodíkové jsou jako jediné schopny efektivně rozpouštět všechny platinové kovy. To ovšem znamená, že se tento systém bude vyznačovat složitostí a rozmanitostí chemických komplexů platinových kovů s různými ligandy. Například platinové kovy s oxidačním číslem IV, a to zejména Pt^{IV} , Pd^{IV} a Rh^{IV} , budou v roztoku chloridu tvořit hexachlorokomplexní anionty. V tabulce 7 jsou uvedeny typy komplexů, které nalezneme ve vodném roztoku chloridu [35].

Tabulka 7: Komplexy, které nalezneme v roztoku chloridu [35].

platinový kov	oxidační číslo kovu	komplexy v roztoku
Platina	Pt ^{II}	[PtCl ₄] ²⁻
	Pt ^{IV}	[PtCl ₆] ²⁻
Palladium	Pd ^{II}	[PdCl ₄] ²⁻
	Pd ^{IV}	[PdCl ₆] ²⁻
Rhodium	Rh ^{III}	[RhCl ₆] ³⁻ , [RhCl ₅ (H ₂ O)] ²⁻ , [RhCl ₄ (H ₂ O ₂)] ⁻
	Rh ^{IV}	[RhCl ₆] ²⁻

Jak lze vidět v tabulce 7, tak komplexy platinových kovů s chloridem jsou přítomny především v aniontové formě. Tyto komplexy mohou na aniontovém iontoměniči reagovat se solí různé organické báze podle této rovnice:

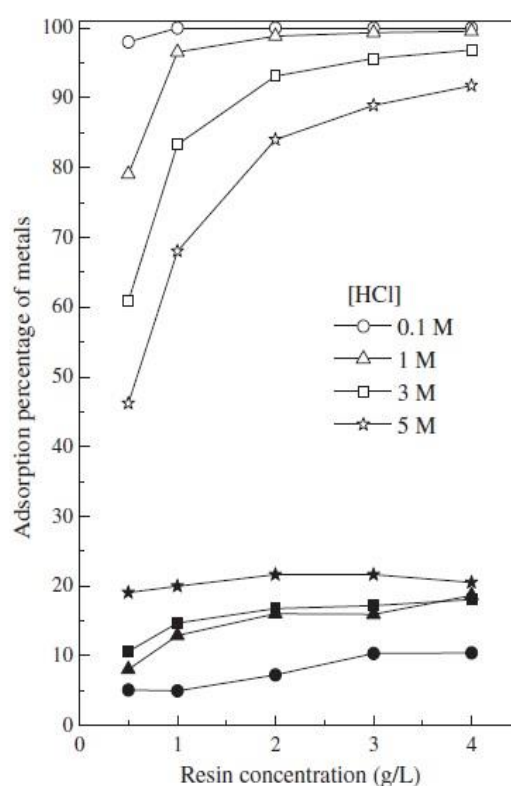


kde B je organická báze a M je platinový kov. Je však důležité vzít v úvahu, že aniontové iontoměniče můžeme rozdělit na silné a slabé sorbenty. Silné iontoměniče jsou protonovány mnohem rychleji než slabé, což znamená, že jejich distribuční koeficient je nejvyšší u nízkých koncentrací kyselin. S rostoucí koncentrací kyseliny se jejich distribuční koeficient snižuje. To se dá vysvětlit tím, že s rostoucí koncentrací kyseliny chlorovodíkové roste konkurence mezi chlorem a kovovým komplexem. Oproti tomu slabé iontoměniče dosahují maxima svých distribučních koeficientů při vyšších koncentracích kyseliny. V tomto případě distribuční koeficient roste, až dosáhne maxima, během toho dochází k protonaci. Při dosažení maxima si opět začínají konkurovat chlor s kovovým komplexem a dochází stejně jako u silného iontoměniče k poklesu distribučního koeficientu. Avšak při porovnání distribučních koeficientů zjistíme, že i když slabý iontoměnič dosáhne svého maxima je i tak podstatně nižší než u silných iontoměničů [35].

Dále bylo prokázáno, že hlavní faktory ovlivňující sorpci chlorokomplexů platinových kovů jsou kyselost a koncentrace chloridových iontů ve vodném roztoku chloridu. Další faktor je stárnutí roztoku a v neposlední řadě i teplota elučního roztoku [35].

2.7.1 Aniontoměníče

Aniontových měničů je mnoho a tady uvádím výčet těch nejpoužívanějších pro stanovení platinových kovů. Tým kolem P. P. Suna se zabýval separací čtyřmocné platiny a třímocného rhodia z roztoku chloridu pomocí iontové výměny na aniontových pryskyřicích. Poměr koncentrací mezi platinou a rhodiem byl v poměru 10:1. Pro svůj pokus použili produkty od firmy Bio-Rad Laboratories. Šlo o tři silně bazické aniontové pryskyřice označované jako AG[®] 1-X2 (200-400 mesh), AG[®] 1-X8 (200-400 mesh) a AG[®] MP-1M (100-200 mesh). U prvních dvou pryskyřic se jedná o polystyren-divinylbenzen kvarterní amoniou pryskyřici s rozdílným zesítním. Třetí pryskyřice je na bázi dimethylaminu, který je funkcionalizovaný chlormethylovaným kopolymerem styrenu a divinylbenzenu. Zjistili, že rozsah zesítnění v pryskyřici určuje velikost pórů. Pryskyřice s nižším zesítním má otevřené póry větší velikosti a tím pádem je propustnější pro látky s vyšší molekulovou hmotností. Má také nižší fyzickou odolnost proti smršťování a botnání. Absorbuje do sebe více vody, a proto snadno botná. Proto je pryskyřice AG[®] 1-X8 (8% zesítnění) lepší než pryskyřice AG[®] 1-X2 (2% zesítnění). Po analyzování Langmuirových a Freundlichových izoterem, se ukázalo, že pryskyřice AG[®] 1-X8 dává větší selektivitu než další dvě pryskyřice při stanovení platiny. Jejich pokus obsahoval i popis adsorpčního chování na daných iontoměníčích v závislosti na koncentraci kyseliny chlorovodíkové, ve které byly kovy obsaženy a koncentraci pryskyřice. Výsledky u všech iontoměníčů ukázaly, že adsorpční procento u platiny se snižuje s rostoucí koncentrací HCl. Právý opak byl pozorován u rhodia, avšak jeho adsorpční procento bylo vždy pod 20 %, jak můžete vidět na grafu 6. Dále zkoušeli tři různá eluční činidla na eluci platiny a rhodia z pryskyřic. Šlo o 1 mol·l⁻¹ chlorid sodný, 2 mol·l⁻¹ uhličitan sodný a 0,1 mol·l⁻¹ thiomocovinu. Zjistili, že chlorid sodný eluje jen velmi malé množství platiny a vůbec neeluje rhodium. Eluce uhličitanem sodným je spíše vhodnější pro rhodium. Nejlépe eluje tyto prvky 0,1 mol·l⁻¹ thiomocovina. Měření koncentrací platiny a rhodia v této práci byla prováděna metodou ICP-OES [36, 37, 38, 39].



Graf 6: Vliv koncentrace HCl na adsorpci Pt a Rh z chloridového roztoku při použití iontoměníče AG[®] 1-X8.

Na ose X je uvedena koncentrace pryskyřice v g·l⁻¹ a na ose Y je uvedena adsorpce kovu v % [36].

Dále se problematikou prekoncentrace platiny, palladia a rhodia pomocí iontoměníčových pryskyřic zabýval A. N. Nikoloskia jeho kolegové. Zkoumali použitelnost a adsorpční sílu vybraných iontoměníčů s rozdílnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi a funkcemi skupinami. Na těchto iontoměníčích se snažili současně sorbovat platinu (IV), palladium (II) a rhodium (III) z chloridového roztoku, v kterém byl vyluhován vyřazený automobilový

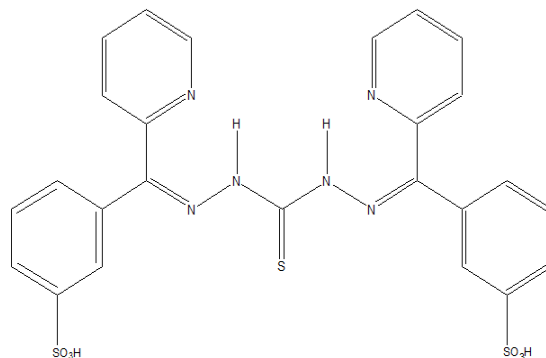
katalyzátor. Prvním testovaným iontoměničem byla silně bazická pryskyřice Lewatit® MonoPlus MP 600, která obsahuje kvarterní amoniovou funkční skupinu druhého typu. Dalším iontoměničem byla slabě bazická pryskyřice Purolite S985, která má ve své struktuře polyaminovou funkční skupinu. Poslední sledovaná pryskyřice byla chelatační pryskyřice XUS 43600.00 kde roli funkční skupiny zastává thiomocovina. A. N. Nikoloski si připravil kromě roztoku výluhu z již nepoužívaného katalyzátoru, který obsahoval i celou řadu nečistot, také syntetický roztok skládající se z analyticky čistých chemikálií bez nečistot. Zjistil, že největší výtěžnost sorpce má iontoměnič XUS 43600.00 pro oba roztoky (jak synteticky vyrobený, tak výluh z katalyzátoru). Na tomto iontoměniči se nejlépe sorbovala platina a palladium, avšak největší množství rhodia se nasorbovalo na Purolite S985, což opět platí pro oba sledované roztoky. Dále zkoumali vliv různých elučních činidel na finální eluci vybraných platinových kovů. Jednalo se o $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HCl}$, $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaSCN}$, směs $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ thiomocoviny a $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HCl}$ a směs $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ thiomocoviny a $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaOH}$. Výsledky ukázaly, že pouze směs $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ thiomocoviny a $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HCl}$ je jako jediná schopná z výše uvedených elučních činidel úspěšně eluovat platinu a palladium z daných iontoměničů (přes 90 % v závislosti na prvku a iontoměniči). Maximální eluce rhodia byla zaznamenána taktéž u směsi thiomocoviny a kyseliny chlorovodíkové, avšak nebylo dosaženo takové úspěšnosti jako u předchozích dvou platinových kovů (maximálně 23,6 % u Purolite S985). Autor práce přičítá rozdílné výsledky eluce mezi rhodiem a zbylými analyzovanými platinovými kovy kinetické inertnosti komplexů rhodia a jejich stereochemii. Jinak řečeno, ionty rhodia jsou silněji zadrženy v iontoměniči [40].

Petya Kovacheva s Rumjana Djingova se zabývali stanovením platiny a palladia ze silničního prachu na území Německa. Pro účely této práce byl použit aniontový iontoměnič Dowex 1-X10 (100-200 mesh). Pryskyřice je nejprve napuštěna $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyselinou chlorovodíkovou a deionizovanou vodou. Před použitím se stabilizuje průchodem 100 ml směsi 2,5% kyseliny chlorovodíkové a 1,3% kyseliny dusičné. Po nanesení vzorku prováděli promytí směsí 2,5% kyseliny chlorovodíkové a 1,3% kyseliny dusičné a pak provedli eluci pomocí $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ thiomocoviny v $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové. Zjistili, že při zvýšení teploty elučního činidla na $60 \text{ }^\circ\text{C}$ se dá dosáhnout rychlejší eluce platiny a palladia a tím se i sníží spotřeba elučního činidla, v jejich případě téměř o 50%. Zavedeme-li do této úpravy i cirkulaci elučního činidla, jak to provedli autoři práce, dojde ještě k větší úspoře elučního činidla a snížení ztrát, které by byly spojeny s dalším koncentračním krokem kterým je odpaření eluátu. Se vzorky prachu po této optimalizaci postupovali následovně. Tři gramy vzorku se při zahřívání v pískové lázni rozkládaly v 40 ml lučavky královské po dobu dvou hodin. Po uplynutí této doby byly vzorky filtrovány a deionizovanou vodou zředěny na hodnotu pH 0,4. Platina s palladiem se následně oddělili na iontoměniči Dowex 1-X10 podle výše uvedeného postupu. Eluát byl analyzován pomocí ICP-AES [41].

Pánové Gaita a Al-Bazi se ve své práci zabývali vývojem iontoměničového způsobu izolace platiny, palladia a rhodia z roztoku chloridového výluhu třicetného autokatalyzátoru. Pro účely své práce použili následující aniontové iontoměniče. Jednalo se o aniontové pryskyřice Amberlite® IRA-68 (20-30 mesh), Amberlite® IRA-93 (20-30 mesh) a Amberlite® IRA-400 (16-50 mesh). Pryskyřice byly před použitím stabilizovány pomocí 10% kyseliny chlorovodíkové. Do jednoho gramu pryskyřice bylo přilito 10 ml výluhu platinových kovů (uměle připravených a bez příměsí) a po dobu dvou a půl hodiny se s roztokem míchalo, aby bylo dosaženo rovnovážného stavu. Poté byl roztok přefiltrován a pryskyřice byla následně promývána 10 ml deionizované vody po dobu 5 minut. Následovala opět filtrace a poté se

k pryskyřici přidalo 10 ml $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyseliny chlorovodíkové (eluce), které bylo v kontaktu s pryskyřicí po dobu 1,5 hodiny při laboratorní teplotě. Po uplynutí této doby byl roztok opět přefiltrován a k filtrátu bylo přidáno 0,5 ml $0,45 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ hexahydrátu dusičnanu lanthanitého. Výsledný roztok byl analyzován pomocí ICP-AES. Zjistili, že pro stanovení platiny a palladia jsou vhodné pryskyřice Amberlite[®] IRA-93 a Amberlite[®] IRA-400, avšak lepších výsledků při stanovení rhodia bylo dosaženo na pryskyřici Amberlite[®] IRA-93. Proto autoři tohoto článku upřednostňují tuto pryskyřici při stanovení vybraných platinových kovů. Dále se zabývali na této pryskyřici elucí samotných prvků. Pro eluci rhodia z roztoku katalyzátoru použili $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyselinu chlorovodíkovou. Zjistili, že platina a palladium se zachytili na pryskyřici a došlo k eluci rhodia. Pro izolaci palladia aplikovali 5% roztok amoniaku. Výsledky ukázaly, že došlo k eluci 98 % palladia v přítomnosti pouhých 7 % platiny. Došli k závěru, že platina se dá také eluovat pomocí 5% roztoku amoniaku avšak, aby dosáhli alespoň 65% úspěšnosti uvolnění platiny z pryskyřice, je třeba zvednout teplotu amoniakálního roztoku na $65 \text{ }^\circ\text{C}$ a snížit rychlost průtoku tohoto elučního činidla o polovinu při porovnání s elucí palladia [42].

M. M. González García a jeho spolupracovníci se zabývali on-line iontovou výměnou a následnou detekcí platinových kovů pomocí elektrotermické atomové absorpční spektrometrie. On-line postupy jsou oproti off-line postupům rychlé, automatizované a tím pádem i snadno použitelné. Jsou méně náchylné na znečištění, či ztrátu analytu. Platinové kovy byly extrahovány pomocí mikrovlnné extrakce v přítomnosti lučavky královské. Ve své práci použili mikrokolonu s chelatační pryskyřicí [1,5-bis(2-pyridyl)-3-sulfofenylmetylen]thioacarbonohydrazid (PSTH), imobilizovanou na aniontové pryskyřici Dowex 1 X8 (mesh 200 - 400). Strukturu PSTH můžete vidět na obrázku 4. Zjistili, že pryskyřice je stálá v rozsahu pH od 0 do 13, avšak jejich studie byla prováděna při pH 9,4. Jako eluční činidlo byla použita $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyselina dusičná. Eluát byl následně analyzován pomocí ETA-AAS. Došli k závěru, že tato metoda je vhodná pro stanovení platiny v přírodních vodách, vegetaci i půdě. Dále se takto imobilizovanou pryskyřicí zabýval i kolektiv kolem N. Ramose Martose. Ten také používal jako eluční činidlo $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyselinu dusičnou avšak svou práci prováděl při pH 10. Eluát na rozdíl od předchozí práce analyzoval pomocí ICP-AES. Výsledkem jeho práce bylo zjištění, že stanovení platiny pomocí tohoto postupu je snadné, dosahuje vysoké účinnosti a solidní přesnosti. Tým kolem M. L. Alonsa Castilli se zabýval stanovením platiny, palladia a iridia ve vzorcích životního prostředí.



Obrázek 4: Struktura PSTH [26].

Jejich práce byla založena na retenci analytů z kolony naplněné [1,5-bis(2-pyridyl)-3-sulfofenylmetylen]thioacarbonohydrazidem imobilizovaným na aminopropylové póry skla (PSTH-cpg). Zjistili, že optimální hodnota pH pro stanovení platiny, palladia a iridia je 3,2. Jako eluční činidlo použili 0,03% thiomocovinu v 3,2% kyselině dusičné. Analýza byla prováděna na přístroji ICP-MS. Metodu aplikovali na certifikovaný referenční materiál (CRM) autokatalyzátoru, mořské sedimenty a říční vodu s velmi dobrými výsledky přesahujícími u většiny vzorků 95% výtěžnost [25, 26, 43].

2.7.2 Kationtoměniče

Využití kationtových iontoměničů při stanovování platinových kovů není tak časté jako u aniontových iontoměničů. Kationtové pryskyřice v sobě zachycují většinu kationtů, které se vyluhují do kyselého roztoku ze vzorku geologického materiálu. K separaci kationtů v pryskyřici opět dochází použitím vhodných elučních činidel. Jak již bylo napsáno výše, platinové kovy se vyskytují v kyselých roztocích svých výluhů ve formě aniontů, proto je jejich oddělení od kationtů z roztoku jednodušší.

Touto problematikou se zabýval tým v čele s I. Jarvisem, který studoval stanovení platinových kovů z geologických materiálů pomocí ICP-MS a kationtových iontoměničů. Pro účely své práce využívali kationtovou pryskyřici AG 50W-X8 (200-400 mesh) od firmy Bio-Rad Laboratories. Z bezpečnostního listu lze vyčíst, že tato kationtová pryskyřice obsahuje polystyren-divinylbenzen sulfonovou kyselinu. Pryskyřici nejdřív přečistil v $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové a před použitím ji kondicionovali 500 ml $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyseliny chlorovodíkové. Ve svém experimentu se zabýval vlivem koncentrace HCl na eluci. Zjistil, že z těchto tří koncentrací ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $0,75 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) kyseliny chlorovodíkové je nejvíce vhodná koncentrace $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, při které se dosahuje maximálního odstranění matricových prvků. Vzorky extrahoval pomocí mikrovlnné pece za zvýšeného tlaku ($1,4 \text{ MPa}$), kdy byly v kontaktu s lučavkou královskou a kyselinou fluorovodíkovou. Po extrakci byly vzorky odpařeny do sucha, rozpuštěny v $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl a nanесeny na pryskyřici ve skleněné koloně. Po projití roztoku přes iontoměnič byly vzorky odpařeny na malý objem a analyzovány pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Pomocí tohoto postupu byly úspěšně stanoveny tyto platinové kovy - ruthenium, rhodium, palladium, iridium a platina [44, 45].

J. D. Whiteley a F. Murray také využívali kationtový iontoměnič ve své práci zabývající se množstvím platinových kovů v silničním prachu a půdě v západní Austrálii. Vzorek o hmotnosti 250 mg byl podroben mikrovlnné extrakci v přítomnosti 8 ml lučavky královské. Po extrakci byl filtrován, odpařen do sucha a rozpuštěn v 10 ml $0,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyseliny chlorovodíkové. Separace byla provedena na iontoměniči Dowex AG50W-X8. Pryskyřice byla pročištěna pomocí $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl po dobu 30 minut a to třikrát. Následně byla promyta $0,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl. Poté byl nanесen roztok obsahující platinové kovy v $0,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové. Získaný extrakt byl následně analyzován pomocí ICP-MS. Autoři práce došli k závěru, že množství platiny a rhodia, které naměřili, jsou srovnatelné s podobnými studiemi. Avšak výsledky pro palladium měli třikrát větší, než tomu bylo u podobné studie prováděné ve švédském Göteborgu. Stejní autoři se v jiné práci zabývali stanovením platinových kovů, které se dostávají vlivem deště do vodních útvarů. Došli k závěru, že platina, palladium a rhodium mohou být různě mobilizovány v průběhu vymývání z povrchu vozovek [18, 46].

Kolektiv kolem Nicholase Spada se zabýval multielementární charakterizací silničního prachu v tunelu pomocí hmotnostní spektrometrie s důrazem na platinové kovy a antropogenní kovy z motorových vozidel. Pro separaci vzorku byl opět použit kationtový iontoměnič Dowex 50W-X8 (200-400 mesh). Na tomto iontoměniči bylo kvantifikováno kromě platiny, palladia a rhodia dalších 13 prvků hlavní skupiny, 15 přechodných kovů a 14 prvků ze skupiny lanthanoidů. Upravené vzorky byly po mikrovlnné extrakci nanесeny na iontoměnič v přítomnosti $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyseliny chlorovodíkové. Konečná analýza vzorků byla provedena na DRC-q-ICP-MS. Zjistili, že největší zastoupení z platinových kovů mělo v prachu palladium, následované platinou a rhodiem [47].

Tabulka 8: Přehled využívaných aniontoměníčů a kationtoměníčů.

iontoměníč	mesh	sledovaný analyt aniontoměníče	preferovaná eluce	technika	zdroj
Bio-Rad AG [®] 1-X2	200-400	Pt, Rh	0,1 mol·l ⁻¹ thiomočovina	ICP-OES	[36]
Bio-Rad AG [®] 1-X8	200-400				
Bio-Rad AG [®] MP-1M	100-200				
Lewatit M+ MP600	-	Pt, Pd, Rh	1 mol·l ⁻¹ thiomočovina v 2 mol·l ⁻¹ HCl	ICP-AES	[40]
Purolite S985	-				
Dow XUS 43600.00	-				
Dowex 1-X10	100-200	Pt	0,1 mol·l ⁻¹ thiomočovina v 0,1 mol·l ⁻¹ HCl	ICP-AES	[41]
Amberlite [®] IRA-68	20-30	Pt, Pd, Rh	4 mol·l ⁻¹ HCl	ICP-AES	[42]
Amberlite [®] IRA-93	20-30				
Amberlite [®] IRA-400	16-50				
PSTH Dowex 1-X8	100-200	Pt	2 mol·l ⁻¹ HNO ₃	ETA-AAS	[26]
PSTH Dowex 1-X8	100-200	Pt	2 mol·l ⁻¹ HNO ₃	ICP-AES	[43]
PSTH-cpg	-	Pt, Pd, Ir	0,03% thiomočovina v 3,2% HNO ₃	ICP-MS	[25]
Dowex 1-X8	200-400	Pt	3,1 mol·l ⁻¹ HCl	ICP-MS	[16]
Dowex 1-X8	200-400	Pt, Pd, Rh, Ir, Ru	0,3 mol·l ⁻¹ thiomočovina v 0,1 mol·l ⁻¹ HCl	ICP-AES; ICP-MS	[48]
Dowex -M43	-	Pt, Pd	0,1 mol·l ⁻¹ HCl	ICP-OES	[49]
kationtoměníče					
Bio-Rad AG [®] 50W-X8	200-400	Ru, Rh, Pd, Ir, Pt	0,5 mol·l ⁻¹ HCl	ICP-MS	[44]
Dowex 50W-X8	200-400	Pt, Pd, Rh	0,6 mol·l ⁻¹ HCl	ICP-MS	[18, 46]
Dowex 50W-X8	200-400	Pt, Pd, Rh	0,5 mol·l ⁻¹ HCl	-	[47]

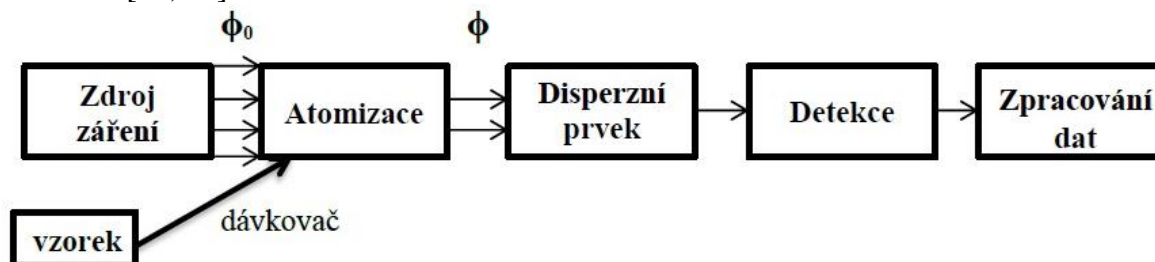
2.8 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie je optická metoda, při které se měří absorpce elektromagnetického záření volnými atomy prvků. Jedná se o nejrozšířenější metodu anorganické prvkové analýzy. Pomocí atomové absorpční spektrometrie se dá stanovit až 68 prvků v koncentracích od $0,1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ až po hodnoty nižší než je $1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [50, 51].

Sice už roku 1802 pozoroval Wolastan absorpční čáry ve slunečním spektru avšak první atomový absorpční spektrometr sestavil v roce 1953 Walsh. Díky vysoké selektivitě metody se rychle rozšířila a dnes je jednou ze základních metod pro stanovení prvků. Přístrojů založených na principu atomové absorpční spektrometrie je několik typů, můžeme se setkat s plamenovou (F-AAS), elektrotermickou (ETA-AAS) a hydridovou atomovou absorpční spektrometrií (HG-AAS) [51].

2.8.1 Instrumentace a princip AAS

Atomový absorpční spektrometr se skládá ze čtyř částí. Jsou to zdroj primárního záření, což je zdroj čar prvku, který je stanovován. Následuje ho atomizátor, což je absorpční prostředí, kde se nachází volné atomy stanovovaného prvku v plynném stavu. Za atomizátorem nalezneme disperzní prvek pro výběr absorbovaného záření a na závěr detekční systém. Za tímto systémem se ve většině případů ještě nachází výpočetní technika, která zpracovává signál do konečné podoby. Schématické znázornění částí AAS je vyobrazeno na obrázku 5 [50, 51].



Obrázek 5: Schéma atomové absorpční spektrometrie podle [50, 51].

Princip atomového absorpčního spektrometru je následující. Ze zdroje primárního záření je vysíláno záření jednotlivých emisních čar prvku. Ty procházejí absorpčním prostředím, kde volné atomy prvku absorbují dopadající záření o vhodné vlnové délce. Disperzní prvek následně izoluje vybranou čáru, která prochází štěrbinou disperzního prvku. Ostatní čáry štěrbinou neprojdou. V detektoru je detekováno zeslabení toku z původního toku. Toto zeslabení se ve většině případů uvádí v jednotkách absorbance [51].

2.8.1.1 Zdroje primárního záření

Primární záření musí emitovat intenzivní zářivou energii, která je soustředěna do úzkého spektrálního intervalu. Musí mít dlouhodobě stabilní zářivý tok ϕ_0 a čáry nesmí být deformovány samoabsorpcí. Tyto kritéria nejlépe splňují spektrální výbojky s parami kovů. Jedná se především o výbojky s dutou katodou (HLC – Hollow Cathode Lamp) a bezelektrodové výbojky (EDL – Electrodeless Discharge Lamp). Dále se dají využít superlampy nebo laditelný barvivový laser. Tyto zdroje musí být stabilní, mít dlouhou životnost a také být cenově dostupné [50, 51].

Výbojka s dutou katodou (HLC)

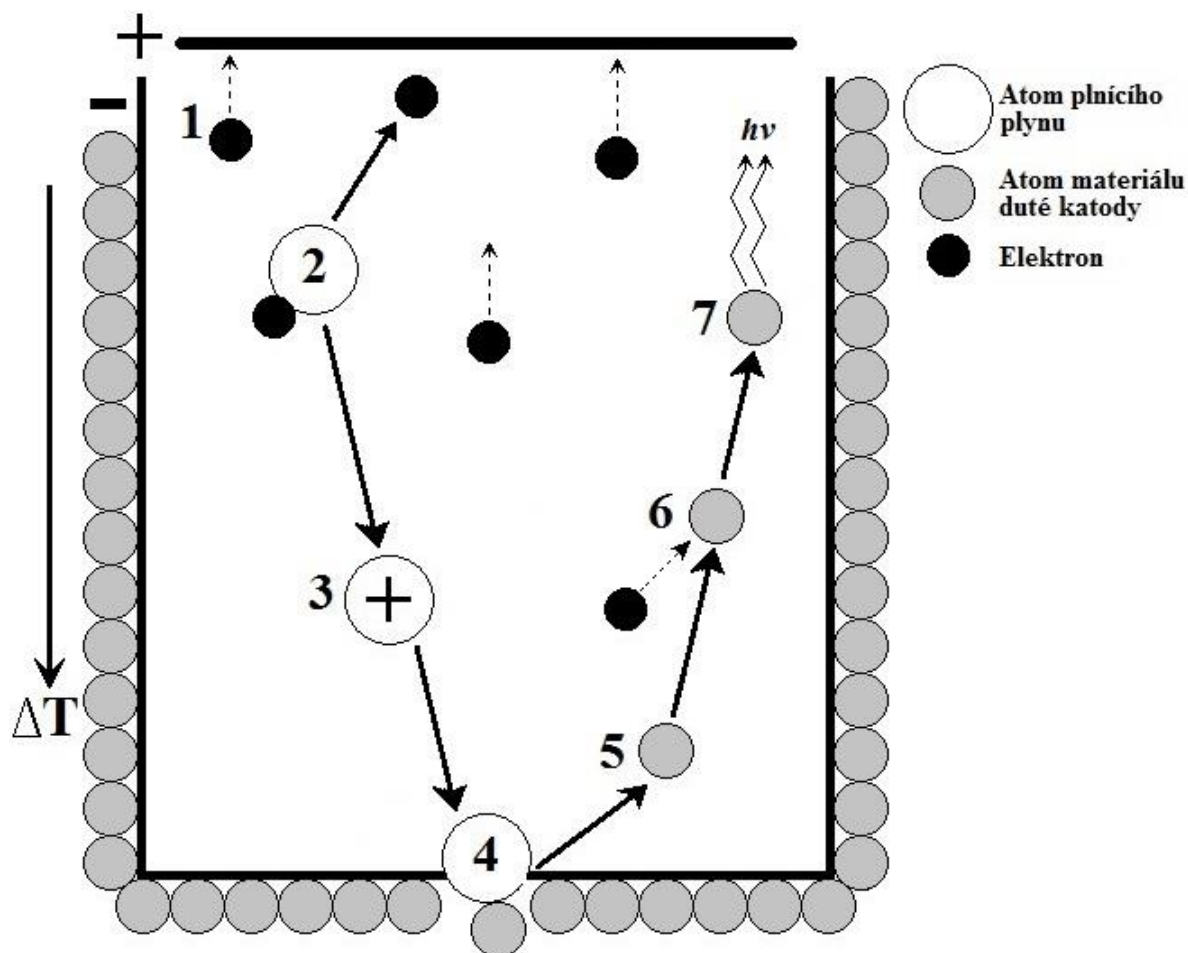
Tyto výbojky jsou nejpoužívanějším zdrojem čarového záření v atomové absorpční spektrometrii. Emitují úzké čáry s pološířkou $\leq 0,002$ nm, které nejsou ovlivňovány samoabsorpcí. Výbojka je ve své podstatě evakuovaná skleněná baňka naplněná plnicím plynem, kterým zpravidla bývá argon nebo neon. Výstupní okénko bývá vyrobeno z různého materiálu propouštějící příslušné emisní čáry. V tabulce 9 je přehled materiálů, ze kterých se vyrábí okénka [50, 51].

Tabulka 9: Materiály okének pro určité vlnové délky podle [50].

Vlnová délka	Materiál
do 240 nm	optický křemen
240 nm - 300 nm	speciální optický druh skla
nad 300 nm	běžné optické sklo

Uvnitř výbojky nalezneme dutou katodu, která je buď vyrobena z vysoce čistého sledovaného materiálu daného prvku, který má být lampou stanoven (Ni, Zn, ...). Nebo může být použit tzv. nosič. Jedná se o dutý váleček z materiálu s chudým emisním spektrem (Cu, Al). Do dutiny nosiče je vložena folie kovu, popřípadě je na nosič nanesen příslušný prvek metodou práškové sintrace. Tohoto se využívá u vzácných a drahých kovů nebo pro těžko obrobitelné prvky. Prášková sintrace se využívá pro výrobu tzv. víceprvkových lamp, které emitují spektra maximálně šesti prvků. Avšak kombinace prvků v těchto lampách jsou omezeny překryvy emisních čar a budící podmínky použitých prvků si musí být podobné. Tyto lampy mají většinou sníženou citlivost, zhoršené detekční limity a jejich životnost je kratší [50, 51].

Mezi katodu a anodu, která je z těžkotavitelného materiálu (W, Ta, Zr, ...), je vložen potenciálový spád v rozmezí 200 až 600 V. Výbojka je napájena proudem v rozmezí 3 až 25 mA. Výbojka je založena na tvorbě doutnavého výboje, který vzniká v dutině katody. Schematické zobrazení tvorby tohoto výboje je zobrazeno na obrázku 6. Po vložení potenciálu dochází k přitahování elektronů k anodě. Na základě tohoto pohybu dochází ke srážkám elektronů s atomy plnicího plynu, které se nachází v okolí pohybujících se elektronů. Dochází k ionizaci atomů plnicího plynu, čímž vznikají kladně nabití ionty, které jsou následně přitahovány k záporně nabitě katodě. Vlivem elektrického pole jsou rovněž urychleny a při dopadu na dno katody vyraží volné atomy materiálu do prostoru. Tomuto jevu se říká katodické rozprašování. Vzniklé volné atomy materiálu jsou excitovány při srážkách s přítomnými ionty a elektrony. Při následné deexcitaci dochází k emitování fotonů, které jsou charakteristické pro materiál katody. Jestliže budeme zvyšovat žhavicí proud nad optimální hodnotu, začne se zvyšovat i koncentrace volných atomů materiálu ve vnitřní části duté katody a zároveň se zvyšuje i teplotní gradient ΔT . To má za následek rozšíření spektrální čáry a zároveň se začne projevovat samoabsorpce. Ta je zapříčiněna tím, že vzrůstá koncentrace volných atomů v základním energetickém stavu v střední a horní části duté katody. Proto zde může být emitované záření znovu absorbováno, ovšem v užším intervalu vlnových délek, protože je zde nižší teplota. Výsledkem je pak charakteristický tvar spektrální čáry, která je ovlivněna samoabsorpcí [50, 51].



Obrázek 6: Schéma vzniku doutnavého výboje podle [50].

1 - elektrony jsou přitahovány k anodě, 2 - srážka elektronu s atomem plnicího plynu, 3 - vzniklý kladný iont, 4 - kladný iont dopadá na dno katody, 5 - vyražený atom materiálu katody, 6 - srážka atomu s elektronem (dochází k excitaci nebo ionizaci), 7 - po deexcitaci dochází k emitaci charakteristického záření $h\nu$.

Životnost výbojek s dutou katodou je ovlivněna mnoha faktory. Nejvíce životnost výbojky ovlivňuje stabilita tlaku plnicího plynu. Při poklesu tohoto tlaku pod určitou úroveň přestává být výboj stabilní, což má za následek kolísání intenzity záření. Katodickým rozprašováním dochází k napařování materiálu katody na stěny výbojky, takovýto povrch ve značné míře sorbuje plnicí plyn. Absorpce plynu se zvyšuje, i když je výbojka delší dobu mimo provoz, proto je vhodné v zájmu životnosti výbojky ji alespoň jedenkrát měsíčně žhavit po dobu jedné až dvou hodin [50, 51].

Bezelektrodové výbojky (EDL)

Jedná se opět o skleněné baničky válcového tvaru s vnitřním průměrem 5 až 15 mm zakončené křemenným výstupním okénkem. Plněné jsou vhodným množstvím prvků ve směsi jako kov a těžká sloučenina (např. halogenid kovu) s inertním plynem. Banička je naplněna plnicím plynem (He, Ar, Ne) na tlak 30-300 Pa a umístěna v cívce radiofrekvenčního generátoru (budicí frekvence je 20 až 50 MHz). Uvnitř výbojky se vytváří stabilní prstencový výboj při stěnách výbojky. Samoabsorpce rezonančních čar jsou díky tomu minimální [50, 51].

Hlavní výhodou bezelektrodoých výbojek je, že emitují velmi úzké čáry s intenzitou emitovaného záření až o jeden řád vyšší, než tomu je u výbojek s dutou katodou. Zvýšená intenzita záření je důležitá pro prvky s rezonanční linií pod 220 nm, jako jsou selen, fosfor, či olovo. Nevýhodou těchto výbojek je poměrně vysoká pořizovací cena a nižší životnost výbojek (okolo 2 500 Wh) a napájecích zdrojů [50, 51].

Superlamps

Tento typ výbojek produkuje čárová spektra o stejné nebo menší pološířce než tomu je u výbojek s dutou katodou. Intenzita čar je v porovnání s výbojkami s dutou katodou 5 až 75x vyšší v závislosti na prvku. K dispozici jsou i víceprvkové superlamps s intenzitou záření pětikrát vyšší pro všechny použité prvky. Velkou výhodou superlamp je jejich velmi dlouhá životnost, která je větší než u výbojek s dutou katodou, nižší pořizovací náklady než tomu je u bezelektrodoých výbojek a především vyšší linearita kalibrací pro vybrané prvky [50].

Superlamps jsou buzeny podobně jako výbojky s dutou katodou. Nad anodou je umístěna cylindrická katoda, ta je z druhé strany bombardována elektrony, které emituje emitor elektronů. To způsobuje homogenní buzení v celém objemu cylindrické katody. Díky tomu je velmi malá pravděpodobnost dlouhodobějšího výskytu atomů v základním energetickém stavu a tím je potlačena samoabsorpce [50].

Laditelný barvivový laser

Tento zdroj primárního záření je ideální pro vlnové délky nad 300 nm. Laditelný barvivový laser produkuje vysoce monochromatické záření, které je dokonale koherentní a dosahuje vysoké hustoty zářivého toku. Nevýhodou těchto zdrojů je však jejich vysoká pořizovací cena [51].

2.8.1.2 Atomizace

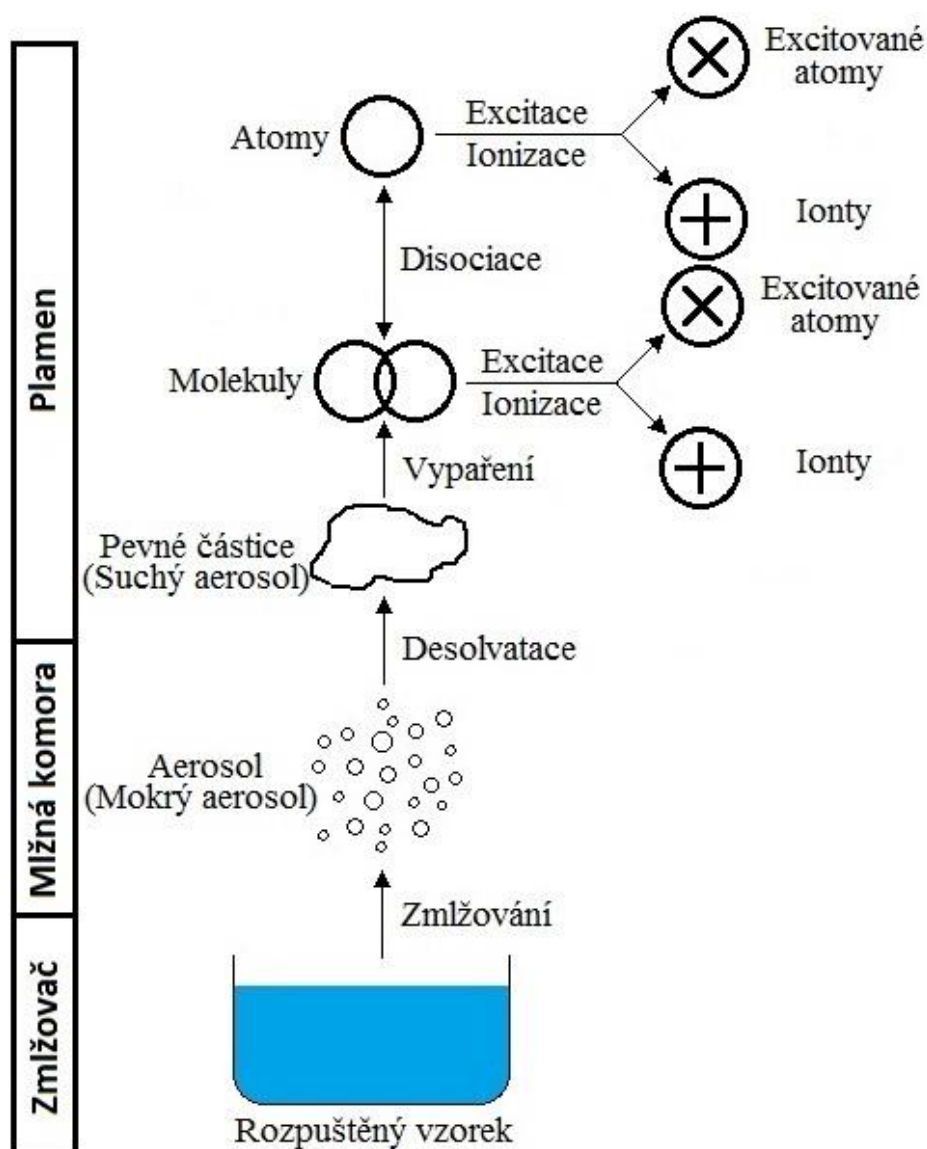
Atomizace se provádí v tzv. atomizátoru. Je to systém, ve kterém se převádějí stanovované prvky z kapalného do plynného atomárního stavu. Základním požadavkem na tento systém je, aby poskytoval co nejvyšší koncentraci volných atomů v základním energetickém stavu a zároveň, aby byla zajištěna úměrnost mezi koncentrací atomů a koncentrací stanovovaného prvku ve vzorku. Pro tyto účely se používají především tyto typy atomizace. Jedná se o atomizaci prováděnou v plameni, anebo v elektrotermických atomizátorech. Tyto typy se od sebe odlišují jak provedením, tak časovou závislostí měřeného signálu nebo citlivostí [51].

Plamenová atomizace

Prvním používaným typem atomizace byla atomizace v plameni. Ta funguje na principu převádění kapalného vzorku na aerosol ve zmlžovači. Vzniklý aerosol naráží na nárazovou kuličku, kde se odstraní kapičky přesahující danou velikost. Následně se aerosol promíchá se směsí paliva. Nejčastějším palivem je acetylén a oxidantem vzduch ($T_{\max} = 2\,500\text{ K}$) nebo oxid dusný ($T_{\max} = 2\,900\text{ K}$). Výsledná směs je pak vedena do hořáku tak, aby bylo zachováno laminární proudění. Všechny tyto procesy se odehrávají v mlžné komoře. Kapalným vzorkem se nejčastěji do plamene zavádí pomocí pneumatických zmlžovačů, které ovšem mají jen velmi malou účinnost, která se pohybuje okolo 10 %, takže pouze malé množství vzorku se zmlží na aerosol, zbytek nasátého vzorku odkape do odpadu. Proto se při využití

pneumatických zmlžovačů spotřebovává poměrně značné množství vzorku, které se pohybuje přibližně okolo $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Účinnost velmi závisí na viskozitě vzorku a celkovou účinnost zmlžování je možné zvýšit pouze použitím jiného typu zmlžovače [50, 51].

Plamen se skládá z několika ohraničených oblastí. První z nich je těsně nad štěrbinou a je označována jako předehřívací zóna. Její velikost se pohybuje v rozmezí 0,01 až 0,1 mm a dochází zde k zahřívání plynu na zápalnou teplotu. Nad touto zónou je primární zóna, ve které dochází už k hoření a komplikovaným radikálovým reakcím, které produkují intenzivní molekulární emise. Tato zóna je široká přibližně 0,1 mm, avšak může dojít k jejímu zvětšení v závislosti na množství paliva. Následuje mezireakční zóna, která bývá pozorována pouze u uhlovodíkových plamenů. Jsou tu výrazné redukční podmínky, a proto se tato zóna využívá pro analýzu prvků tvořící termicky stabilní oxidy. Poslední zóna je sekundární reakční zóna, kde dochází k dohořívání kyslíku z okolní atmosféry. Pro analýzu se nejčastěji využívá mezireakční zóna, popřípadě přiléhající oblast sekundární reakční zóny [50].



Obrázek 7: Procesy probíhající při atomizaci [50, 51].

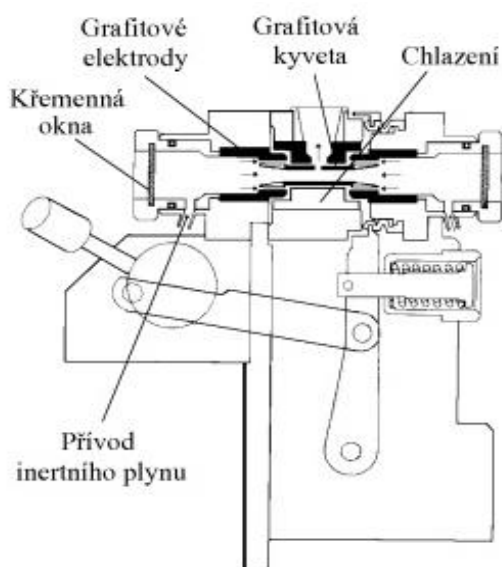
V průběhu atomizace kapalného vzorku probíhají tyto procesy. Kapalným vzorkem je zmlžován ve zmlžovači a výsledkem je aerosol tvořený malými částicemi kapalnými částicemi. Aerosol se nachází v mlžné komoře, kde dochází k odlučování větších kapek a desolvaci. Když desolvace probíhá rychle, nedochází k tak velkému záchytu kapek na stěnách mlžné komory. Rychlost desolvace je ovlivněna tenzí par rozpouštědla a velikosti kapek. K úplnému odpaření rozpouštědla dochází v hořáku a do plamene vstupuje suchý aerosol. Následuje vypaření částic a do plynné fáze přecházejí molekuly popřípadě atomy. Molekuly disociují na atomy, které mohou být buď ionizovány na ionty, anebo excitovány do vyšších energetických hladin. Tyto pochody jsou schematicky zobrazeny na obrázku 7 [50, 51].

Hlavní nedostatek plamenových atomizátorů je to, že se vzorek naředí spalnými plyny a také, že se jen nepatrný podíl analyzovaného vzorku využije pro analýzu. Plamenové atomizátory se používají především při analýzách větších obsahů analytu ve vzorku. Oproti elektrotermické atomizaci je zde menší vliv interferencí matrice vzorku. Plamenové atomizátory mají jednodušší konstrukci a díky tomu jsou i levnější [51].

Elektrotermická atomizace (ETA)

Elektrotermická atomizace se vyznačuje dávkováním velmi malého množství kapalného vzorku pohybující se v rozmezí od 5 do 100 μl . Pomocí elektrotermické atomizace se dají analyzovat i pevné vzorky, avšak není to příliš běžné. Malé množství homogenizovaného vzorku se dá na speciální lodičku nebo nosič a ten se zasune přímo do kyvety [50, 51].

U tohoto typu atomizace je zapotřebí dosáhnout vysokých teplot, a proto se tyto zařízení vyhřívají pomocí elektrického proudu. K tomu dochází buď vlivem vloženého napětí (odporové vyhřívání), nebo pomocí elektrických nábojů (kapacitní vypařování). Materiál atomizátoru musí být vyroben z elektricky dobře vodivého materiálu a musí být také chemicky i mechanicky stálý při vysokých teplotách. Materiály, které splňují tyto požadavky a nejčastěji se v kyvetách používají, jsou různé modifikace grafitu, molybden, tantal, či wolfram. Atomizátor je třeba chránit před oxidací za vysokých teplot. Proto musí být přítomna ochranná atmosféra. Jako ochranná atmosféra se nejčastěji používá argon o vysoké čistotě, což může být finančně náročné a tak se může používat místo argonu i dusík [50, 51].



Obrázek 8: Hlavice elektrotermického analyzátoru [52].

Děje, které probíhají v atomizátoru během atomizační fáze (viz. tabulka 10), jsou velmi komplikované. K atomizaci dochází postupným ohřevem kyvety průchodem elektrického proudu. Kyveta je umístěna ve speciální hlavici, díky které se udržuje v optimální optické dráze atomového absorpčního spektrometru. Elektrotermický ohřev probíhá v atmosféře velmi čistého argonu, aby se zabránilo kontaktu kyslíku ze vzduchu s volnými atomy analytu a rozžhaveným grafitem kyvety. Hlavici elektrotermického analyzátoru můžete vidět na obrázku 8. Vzorek se do kyvety dávkuje mikrodávkovačem, nebo automatizovaným dávkočím, který je příslušenstvím elektrotermického atomizátoru. Po nadávkování vzorku se teplota kyvety zvyšuje v několika krocích, podle teplotního programu, který musí být optimalizován. Každý krok teplotního programu je charakterizován rychlostí růstu teploty, konečnou teplotou a dobou po kterou je daná teplota udržována. Teplotní program obsahuje následující kroky, které jsou shrnuty v tabulce 10 [50, 51].

Nároky na napájecí zdroj elektrotermického atomizátoru jsou velké. Grafitovou kyvetou prochází při ohřevu na atomizační teplotu proud 500 až 1 500 A, při napětí mezi grafitovými elektrodami 3-10 V. V dnešní době je už celý proces dávkování vzorku, nárůst teploty a monitorování signálu kontrolováno a ovládáno počítačovým softwarem. Hlavní výhodou této atomizace je, že se celé nadávkované množství účastní absorpce primárního záření. Díky tomu dosáhneme mnohem vyšší okamžitou koncentraci volných atomů v plynné fázi ve velmi malém atomizátoru. Další výhodou elektrotermické atomizace je v porovnání s plamenovým analyzátozem zvýšená citlivost a snížení detekčního limitu, a to až o 3 řády. Ovšem při práci s grafitovou kyvetou se tu na rozdíl od plamene mnohem víc projevují interference matrice a je třeba kompenzovat pozadí [50, 51].

Tabulka 10: Kroky teplotního programu.[50, 51].

Krok	Dochází k/ke	To má za následek
1.	Ohřev nad teplotu varu rozpouštědla	○ Vysušení vzorku.
2.	Ohřev na teplotu pyrolýzy	○ Odstranění největší části matrice (anorganické soli, nerozložené organické zbytky matrice). ○ Tento krok může být rozdělen do více teplotních kroků.
3.	Ohřev na teplotu atomizace	○ Tvorba oblaku plynných atomů sledovaného analytu v základním energetickém stavu a absorpce primárního záření atomy. ○ Pro dosažení největší citlivosti, probíhá tento krok v modu zastaveného průtoku inertního plynu. ○ Dochází k registraci signálu po dobu ohřevu (cca 5 s).
4.	Krátkodobé zahřátí nad teplotu atomizace	○ Odpaření zbytků vzorku, které mohly zůstat po předchozím kroku. ○ Vyčištění kyvety.
5.	Ochlazení na počáteční teplotu.	○ Kyveta je připravena na další měření.

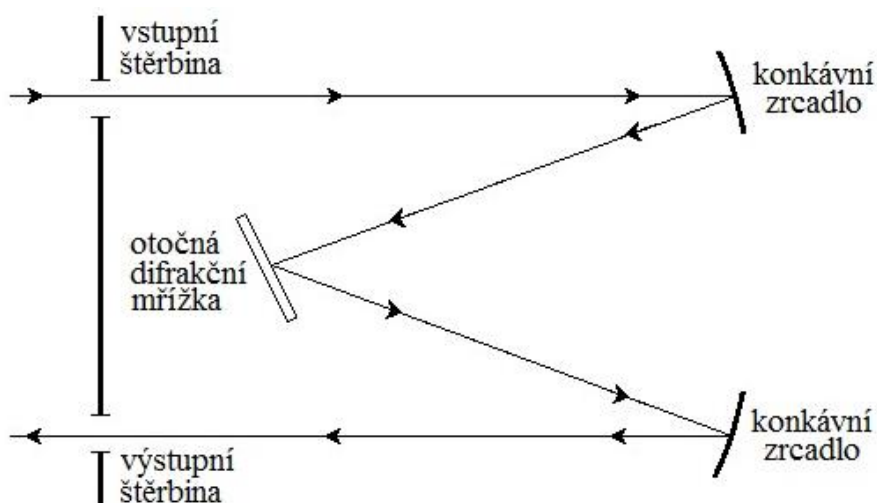
2.8.1.4 Disperzní prvek

U atomové absorpční spektrometrie se používají jako disperzní prvek výhradně monochromátory. Jejich hlavním úkolem je separovat zvolený interval vlnových délek $\Delta\lambda$ ze spektra. Velikost intervalu závisí na velikosti výstupní štěrbině monochromátoru. Pro přístroje atomové absorpční spektrometrie se zpravidla volí interval v rozmezí 0,1-2,0 nm.

Nejčastěji se v monochromátorech používá uspořádání Czerny-Turner nebo Ebertovo, avšak můžeme se setkat i uspořádáním podle Litrowa, ale toto uspořádání se nachází pouze v levnějších spektrometrech. Vždy jsou použity rovinné difrakční mřížky s 1 200 až 2 400 vrypů na mm. Rozlišovací schopnosti monochromátoru nejsou příliš velké, protože funkci disperzního prvku částečně přebírá primární zdroj, který produkuje čarové spektrum. Monochromátor slouží k izolaci příslušné emisní čáry z čarového spektra primárního zdroje [50, 51].

Uspořádání monochromátoru Czerny-Turner

Jedná se o sekvenční zařízení, které snímá emisní spektrum postupně. Záření prochází vstupní štěrbinou a dopadá na konkávní zrcadlo, to paprsek fokusuje na otočnou difrakční mřížku. Na difrakční mřížce dochází k rozkladu polychromatického záření a rozložené záření dopadá na druhé konkávní zrcadlo, které fokusuje záření na výstupní štěrbinu monochromátoru. Na výstupní štěrbinu dopadá pouze určitý úzký interval vlnových délek $\Delta\lambda$. Pootáčením mřížky můžeme sledovaný interval $\Delta\lambda$ měnit. V případě, že jsou konkávní zrcadla nahrazena jedním velkým zrcadlem, mluvíme o uspořádání monochromátoru podle Eberta. Ebertovo uspořádání se prosazuje u menších přístrojů. Schematické znázornění monochromátoru podle Czerny-Turnera je na obrázku 9 [50].

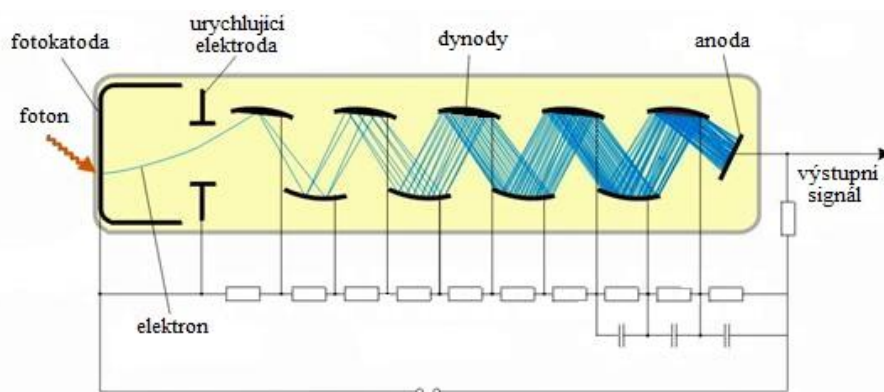


Obrázek 9: Czerny-Turner konstrukce monochromátoru podle [50, 51].

2.8.1.5 Detekce

V atomové absorpční spektrometrii se jako detektor používají prakticky jen fotonásobiče. Fotonásobič je skleněná evakuovaná baňka se vstupním okénkem, nejčastěji z křemene. Uvnitř baňky je fotocitlivá katoda, anoda a systém dynod, kterých obvykle bývá 9 až 13. Celý fotonásobič musí být umístěný ve světlotěsném pouzdře, protože obsahuje světlo citlivou

vrstvu. Na tuto světlo citlivou vrstvu dopadá foton a vyráží z ní elektron, který je urychlen v elektrickém poli a přitážen na první dynodu. Při dopadu elektronu na dynodu se vyrazí několik sekundárních elektronů (maximálně 4). Ty jsou přitahovány k další dynodě, protože je mezi jednotlivými dynodami udržován potenciálový spád v rozmezí 50-150 V. Tím je zabezpečen lavinový nárůst počtu elektronů a měřitelné výstupní proudy i při nízkých intenzitách dopadajícího fotonu. Výhodou fotonásobičů je jejich vysoká citlivost a nízká časová konstanta (10^{-8} - 10^{-9} s), takže můžeme provádět rychlá měření v širokém rozsahu intenzit. Schematicky je fotonásobič zobrazen na obrázku 10 [50, 51].



Obrázek 10: Fotonásobič [53].

2.8.2 Zeemanova korekce

Zeemanova korekce využívá Zeemanova jevu, kdy v silném magnetickém poli dochází k štěpení energetických hladin atomu. Dochází tedy k štěpení spektrálních čar za přítomnosti magnetického pole. Při štěpení spektrálních čar vznikají tři komponenty, kdy centrální π komponenta se neposunuje a je polarizována paralelně s magnetickým polem. U obou σ komponent dochází k posunu a jsou polarizovány kolmo k magnetickému poli. V praxi se můžeme setkat s přímou, anebo inverzní Zeemanovou korekcí [50, 51].

2.8.2.1 Přímá Zeemanova korekce

Magnetické pole vytváří magnet umístěný za zdrojem záření. Mezi magnetem s výbojkou a kyvetou je umístěný rotující polarizační filtr, který střídavě propouští složky σ a π . Složka σ slouží k měření hodnoty absorpce pozadí a složka π k měření celkové absorpce. Tato korekce se využívá u elektrotermických analyzátorů určených pro měření pevných vzorků. Výhodou je, že tento typ korekce nelimituje velikost atomizátoru, ale vyžaduje speciální typ výbojek s dutou katodou [50].

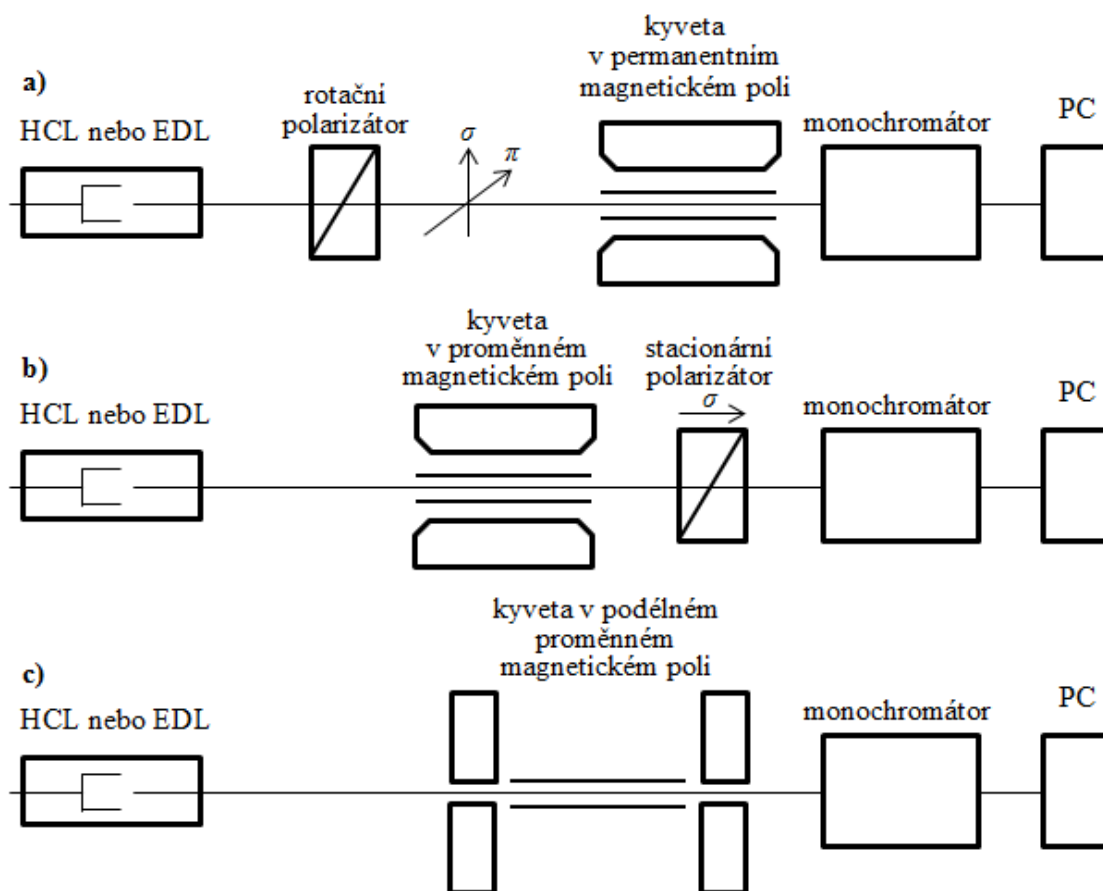
2.8.2.2 Inverzní Zeemanova korekce

U inverzní Zeemanovy korekce se nachází v magnetickém poli atomizátor a dochází zde ke štěpení absorpčních čar analytu. U tohoto typu korekce se můžeme setkat s několika různými uspořádáními, které se liší technickým řešením a principem korekce [50].

První skupina používá magnetické pole, které je kolmé k optické ose a k separaci σ a π složek se používá polarizační filtr (obrázek 11a). Mezi zdrojem záření a kyvetou se nachází rotující polarizační filtr, který dělí paprsek na dvě polarizované složky se stejnou

vlnovou délkou, které se střídají podle polohy filtru. Prochází-li atomizátorem část polarizovaná paralelně s magnetickým polem dochází k absorbování π komponenty analytu a nepolarizovanou složkou pozadí, která odpovídá celkové absorpci. Vstupuje-li do atomizátoru polarizovaná složka kolmá na magnetické pole, nedochází k absorpci π komponenty a absorpce odpovídá pouze pozadí. Druhá skupina využívá magnetické pole s proměnlivou intenzitou. Statický polarizační filtr se nachází mezi atomizátorem a monochromátorem (obrázek 11b). Filtr je nastaven tak aby dál propouštěl pouze složku polarizovaného záření, které je kolmé na magnetické pole. Je-li magnetické pole vypnuté, absorpční čára se neštěpí a absorpce odpovídá celkové absorpci. Pokud je magnetické pole na maximu, dochází jen k absorpci pozadí, protože π komponenta nemůže absorbovat složku primárního zdroje, která je polarizována kolmo na magnetické pole, díky čemuž může projít polarizačním filtrem. Třetí skupina má magnetické pole orientované paralelně s optickou osou (obrázek 11c). Díky tomu jsou π komponenty v ose mezi zdrojem a detektorem neviditelné a nejsou třeba polarizační filtry. Vypneme-li magnetické pole, měří se celková absorpce a při zapnutém magnetickém poli se měří pouze absorpce pozadí [50].

Výhodou inverzní Zeemanovy korekce je provádění korekce v místě absorpční čáry, takže dochází i ke korekci složitějšího strukturního pozadí. Nevýhodou je, že při vyšších koncentracích se rozšiřují σ složky, které také mohou absorbovat určitou část záření, které je pak mylně považováno za pozadí. Dále některé látky (oxidy dusíku) mohou způsobovat absorpci pozadí, což vede k chybám při korekci. Přístroje se Zeemanovou korekcí bývají ve většině případů dražší [50].



Obrázek 11: Různé způsoby provedení Zeemanovy korekce pozadí podle [50].

2.9 Hmotnostní spektrometrie

Jedná se o velmi populární fyzikálně-chemickou analytickou metodu, kterou se určují hmotnosti atomů a molekul po jejich převedení na ionty. Široké uplatnění nachází především při stopové analýze organických i anorganických látek. Tato metoda je schopna analyzovat kapalně, plynně, ale i pevné vzorky. Hmotnostní spektrometr se skládá z iontového zdroje, hmotnostního analyzátoru, detektoru a výkonného vakuového systému, který vytváří potřebné vakuum pro tyto složky hmotnostního spektrometru. Samozřejmě nesmí chybět ani počítač se speciálním softwarem, který vyhodnocuje signál z detektoru a převádí jej na hmotnostní spektra [54].

Aby hmotnostní spektrometrie mohla fungovat, je třeba převést analyzovanou látku do stavu, kdy nese náboj. Jak už napovídá název, tak k tomu dochází právě v iontovém zdroji. Aby došlo k ionizaci, je zapotřebí dodat energii, která se pohybuje v jednotkách až desítkách eV, v závislosti na typu analyzované látky. Podle potřebné energie se dají ionizační techniky rozdělit na měkké a tvrdé. V tabulce 11 jsou uvedeny iontové zdroje pro různou aplikaci [54].

Tabulka 11: Ionizační techniky podle skupenství podle [54].

vzorek	název ionizační techniky	používaná zkratka
plynný stav	elektronová ionizace	EI
	chemická ionizace	CI
kapalný stav	elektrosprej	ESI
	chemická ionizace za atmosférického tlaku	APCI
	fotoionizace za atmosférického tlaku	APPI
pevný stav	MALDI	MALDI
prvková analýza	ionizace plazmatem	ICP

V analyzátozech probíhá separace produkovaných iontů na základě poměru hmotnosti a náboje (m/z). Analyzátoři využívají fyzikálních principů, jakými jsou:

- odchylení trajektorie v magnetickém poli,
- oscilací v elektrickém poli vytvořeným kombinací vysokofrekvenčního a stejnosměrného střídavého napětí,
- měření doby letu po určité dráze,
- absorpce energie při cykloidálním pohybu v elektrickém a magnetickém poli.

V praxi se můžeme setkat s mnoha analyzátoři, avšak pro účely této diplomové práce postačí krátký výčet vybraných analyzátorů, které jsou založeny na některém z výše uvedených fyzikálních principů.

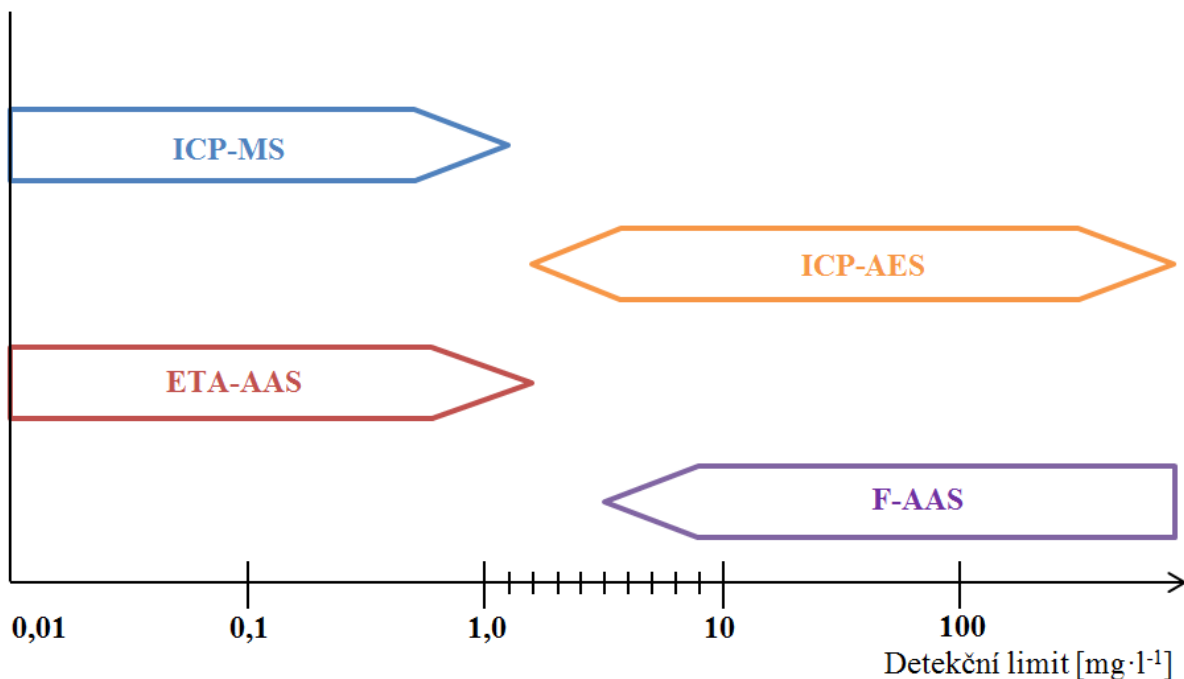
- Kvadrupolový analyzátor,
- orbitrap,
- sférická iontová past,
- průletový analyzátor.

Detektory, které se používají v hmotnostní spektrometrii, se dají rozdělit do dvou kategorií. První z nich jsou detektory pro přímé měření. Elektrický proud vzniká přímým dopadem iontů. Druhým typem jsou násobičové detektory, které využívají efekt násobení elektronů, které vznikají po dopadu iontu [54].

Chceme-li dosáhnout kvalitních spekter, neobejdeme se bez kvalitního vakua uvnitř přístroje. Čerpací systém u hmotnostní spektrometrie bývá většinou dvoustupňový. V prvním stupni se přečerpává běžnými rotačními pupami a na pracovní tlak se dočerpává buď turbomolekulární, nebo difúzní pumpou [54].

2.10 Aplikace pro prvkovou analýzu

Dnes se technika ICP-MS řadí mezi nejčastěji používanou techniku pro prvkovou analýzu a to především kvůli svým vynikajícím detekčním limitům, rychlé multielementární analýze a možnosti měřit i izotopové zastoupení sledovaného prvku, avšak dosahuje téměř shodných detekčních limitů jako absorpční atomová spektrometrie s elektrotermickou atomizací jak můžete vidět na obrázku 12. Obecně se dají nejpoužívanější atomové spektrometrické metody rozdělit na emisní a absorpční. Rozdíl mezi těmito technikami je v tom, že u atomových absorpčních metod můžeme stanovit většinou jen jeden prvek ve vzorku, zatím co u emisních systémů můžeme stanovit prvků více. Mezi emisní metody se řadí ICP-MS a ICP-AES a mezi absorpční spadají ETA-AAS a F-AAS. Porovnání mezi detekce těchto metod můžete vidět na obrázku 12 [51, 55].



Obrázek 12: Detekční limity atomových spektrometrických metod podle [51, 56].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Seznam chemikálií a pryskyřic

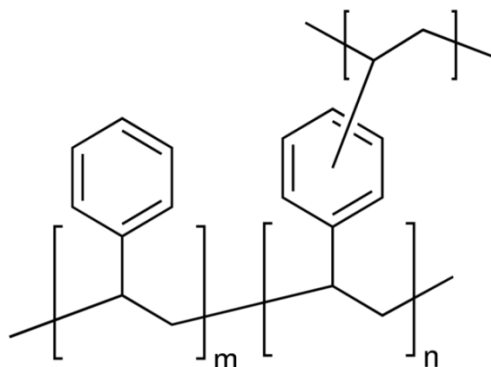
- CRM - vodný kalibrační roztok platiny CZ9044(1C) o koncentraci $1,000 \pm 0,002 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ v 5% HCl, Analytika[®], spol. s r.o., Praha.
- CRM - vodný kalibrační roztok palladia CZ9042(1C) o koncentraci $1,000 \pm 0,002 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ v 5% HCl, Analytika[®], spol. s r.o., Praha.
- CRM - kalibrační roztok olova o koncentraci $1,000 \pm 0,005 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ v 2% HNO₃, Analytika[®], spol. s r.o., Praha.
- CRM - vodný kalibrační roztok železa CZ9019(1N) o koncentraci $1,000 \pm 0,002 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ v 2% HNO₃, Analytika[®], spol. s r.o., Praha.
- CRM - vodný kalibrační roztok vápníku, hořčíku, sodíku a draslíku CZ9091, MIX 011 o koncentraci $1,000 \pm 0,002 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ v 2% HNO₃, Analytika[®], spol. s r.o., Praha.
- CRM - vodný kalibrační roztok zlata, iridia, osmia, palladia, platiny, rhodia a rutenia CZ9087, MIX 007 o koncentraci $100 \pm 0,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ v 20% HCl, Analytika[®], spol. s r.o., Praha.
- Kyselina chlorovodíková 35% (HCl), PENTA s r.o., Praha.
- Kyselina dusičná 65% (HNO₃).
- Thiomočovina $\geq 99,0\%$ (CH₄N₂S), SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH, Německo.
- Pryskyřice Dowex[®] 1-X8 (200-400 mesh), Fluka AG. Buchs SG.
- Pryskyřice Dowex[®] 1-X8 (50-100 mesh), Fluka AG. Buchs SG.
- Pryskyřice Dowex[®] 1-X10 (50-100 mesh), SERVA feinbiochemica, Německo.
- Pryskyřice Dowex[®] 50W-X8 (50-100 mesh), Fluka AG. Buchs SG.
- Pryskyřice Dowex[®] 50W-X12 (50-100 mesh), Fluka AG. Buchs SG.

3.2 Seznam použitých přístrojů

- Retsch - analytický síťovací stroj s příslušenstvím, Haan, Německo.
- Scaltec SPB32 - analytické váhy.
- Mikropipety: Transferpette, 100-1000 μl , Německo, BIOHIT m1000, 100-1000 μl .
- Vařič ETA 2117 nová linie.
- AAS ZEE nit 60 - atomový absorpční spektrometr s elektrotermickou atomizací, Analytik Jena, Německo.
- Unipan - peristaltická pumpa - type 315, Polsko.

3.2.1 Optimalizace sorpce na iontoměničích

Cílem této práce je vybrat nejvhodnější pryskyřici, která bude vykazovat nejlepší sorpční a eluční vlastnosti pro skupinu platinových kovů - platinu a palladium. Za tímto účelem byly porovnány tři aniontové a dvě kationtové pryskyřice s různým procentem zesíťování a různou velikostí zrn (mesh). V tabulce 12 jsou shrnuty vybrané parametry zkoumaných pryskyřic. Všechny uvedené pryskyřice jsou na bázi kopolymeru styrenu a divinylbenzenu.



Obrázek 13: Styren-divinylbenzen [57].

Tabulka 12: Charakteristiky pryskyřic.

Typ pryskyřice	Zesít'ování [%]	Zrnění [mesh]	Zrnění [mm]	Forma	pH	Zdroj
Dowex [®] 1-X8	8	200-400	0,037-0,074	Cl ⁻	0-14	[58, 59]
Dowex [®] 1-X8	8	50-100	0,149-0,297	Cl ⁻	0-14	[59, 60, 61]
Dowex [®] 1-X10	10	50-100	0,149-0,297	Cl ⁻	neuveдено	[59]
Dowex [®] 50W-X8	8	50-100	0,149-0,297	H ⁺	0-14	[59, 62]
Dowex [®] 50W-X12	12	50-100	0,149-0,297	H ⁺	neuveдено	[59]

3.2.2 Účinnost sorpce (aniontové pryskyřice)

Na pryskyřice byly aplikovány dva postupy kondicionace. V prvním případě se postupovalo následovně. Nejprve byla pryskyřice třikrát vyčištěna pomocí 20 ml 4 mol·l⁻¹ kyseliny chlorovodíkové a následně kondicionována pomocí 50 ml 0,5 mol·l⁻¹ kyseliny chlorovodíkové. V druhém případě byla pryskyřice čištěna 10 minut pomocí 6 mol·l⁻¹ kyseliny chlorovodíkové a následně kondicionována 20 ml 1 mol·l⁻¹ kyseliny chlorovodíkové. V obou případech byl analyzován jak původní roztok o známé koncentraci, tak i roztok, který protekl pryskyřicí. Následně byly oba vzorky analyzovány na atomovém absorpčním spektrometru s elektrotermickou ionizací (ETA-AAS) [44, 48].

3.2.3 Účinnost eluce (aniontové pryskyřice)

Pro zjištění účinnosti eluce byla porovnána koncentrace platinového kovu v roztoku elučního činidla po jeho průchodu pryskyřicí s hodnotou původního roztoku obsahující platinový kov o koncentraci 100 μg·l⁻¹. Pro eluci platinových kovů z pryskyřic byly použity následující eluční činidla: 0,1 mol·l⁻¹ thiomocovina v 0,5 mol·l⁻¹ kyselině chlorovodíkové, 0,2 mol·l⁻¹ thiomocovina v 0,5 mol·l⁻¹ kyselině chlorovodíkové, 0,1 mol·l⁻¹ thiomocovina v 0,1 mol·l⁻¹ kyselině chlorovodíkové a 0,3 mol·l⁻¹ thiomocovina v 0,1 mol·l⁻¹ kyselině chlorovodíkové [41, 48].

3.2.4 Zjištění elučních podmínek

U pryskyřice s nejvyšší účinností sorpce byly zjišťovány eluční podmínky pro oba platinové kovy, aby se zjistilo jaké minimální množství elučního činidla postačí k dosažení co nejlepší eluce kovů. Tento krok se zařazuje proto, aby byl dosažen pokud možno co největší prekoncentrační faktor.

3.2.5 Účinnost eluce (kationtové pryskyřice)

U kationtových pryskyřic by měla být účinnost sorpce do pryskyřice co nejmenší, protože pryskyřice ve své struktuře zadržuje kationty. Anionty, tedy i komplexní sloučeniny platiny a palladia by neměly být ve velké míře zadržovány a měly by pryskyřicí procházet již po nanesení vzorku. Z toho důvodu nebyly vytvořeny grafy pro účinnost sorpce, ale pouze pro účinnost eluce, která zahrnuje průtok kovů po nanesení vzorku a následnou eluci pomocí 0,5 mol·l⁻¹ kyselinou chlorovodíkovou [47].

3.2.6 Vliv rušivých kovů

U pryskyřic Dowex[®] 1-X8 (200-400 mesh) a Dowex[®] 50W-X8 (50-100 mesh) byl zkoumán vliv rušivých iontů. Přesněji se jednalo o ionty železa, olova, vápníku, hořčíku, sodíku a draslíku. Tyto ionty byly vybrány, protože interferují při stanovení platinových kovů. Směs těchto iontů o koncentraci $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, byla přidána do roztoku platiny a palladia o koncentraci $100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Roztoky byly následně sorbovány a eluovány podle již optimalizovaných parametrů na zmíněných pryskyřicích.

3.3 Příprava kalibračních křivek pro platinu a palladium

Z certifikovaných referenčních materiálů platiny a palladia, oba o shodné koncentraci $1,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ v 5% HCl, byly připraveny zásobní roztoky o koncentraci $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Ze zásobních roztoků bylo připraveno deset kalibračních bodů pro oba prvky a jejich směs o koncentracích 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225 a $250 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Toto rozmezí bylo zvoleno tak, aby pokrylo jak nízké tak vyšší koncentrace, které by se mohly vyskytovat ve vzorcích půd nasbíraných na území města Brna.

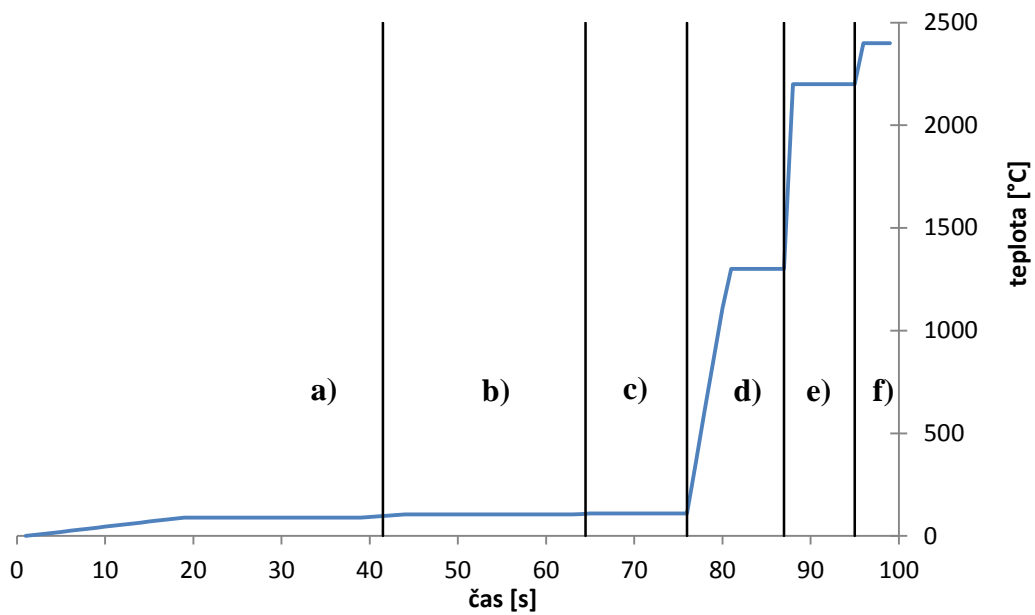
Každý bod byl proměřen třikrát na atomovém absorpčním spektrometru s elektrotermickou atomizací ETA-AAS ZEE nit 60 od firmy AnalytikJena. Ze získaných tří hodnot byl vypočten průměr, který byl zanesen do grafu, který naleznete v kapitole Výsledky a diskuze.

3.4 Nastavení přístroje AAS ZEE nit 60

Pro úspěšné analyzování platiny a palladia pomocí atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací je zapotřebí mít vytvořený vhodný teplotní program pro oba prvky. Jelikož mají oba sledované platinové kovy rozdílné vlastnosti, tak i každý teplotní program bude mít trochu jiný průběh, avšak vždy se bude skládat z těchto kroků. Prvním krokem bude sušení, které může mít několik opakování. Po sušení následuje pyrolýza, atomizace a na závěr čištění. Více o těchto to krocích se můžete dočíst v kapitole o Atomizace. Teplotní programy pro platinu můžete vidět na grafu 7 a pro palladium na grafu 8.

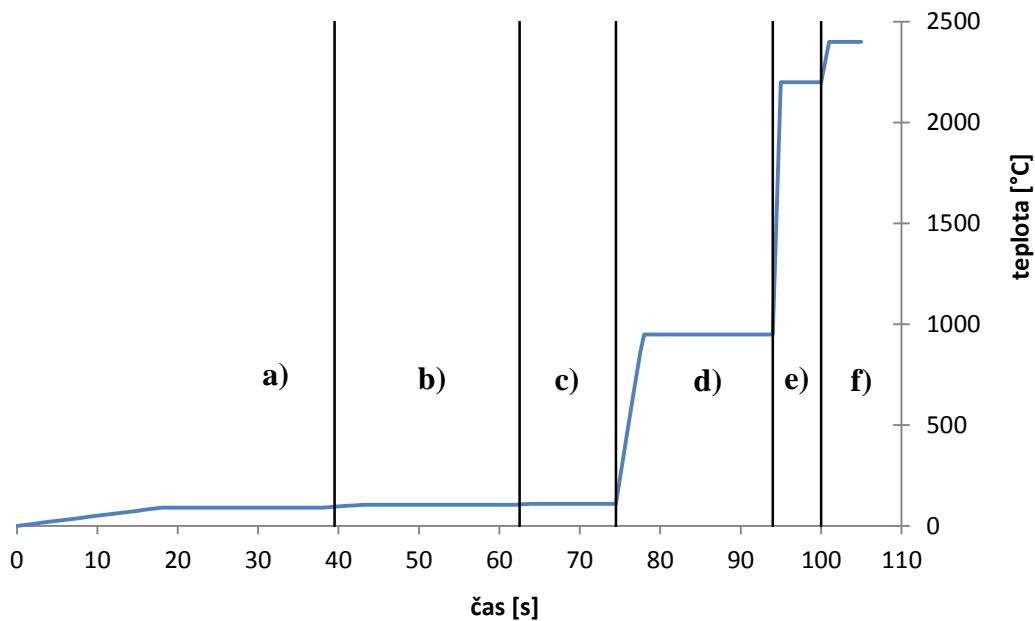
Při měření se do grafitové kyvety s platformou dávkovalo $20 \text{ }\mu\text{l}$ vzorku. Absorpce záření se měřila u platiny při nastavení šířky štěrbině na $0,2 \text{ mm}$ a vlnové délce emitovaného záření $265,9 \text{ nm}$. Při měření palladia byla zachována šířka štěrbině, avšak vlnová délka byla posunuta na nižší hodnotu emitovaného záření, respektive na $247,6 \text{ nm}$ [63, 64].

Teplotní program pro platina



Graf 7: Teplotní program pro platinu:
a) 1. sušení, b) 2. sušení, c) 3. sušení, d) pyrolýza, e) atomizace, f) čištění.

Teplotní program pro palladium



Graf 8: Teplotní program pro palladium:
a) 1. sušení, b) 2. sušení, c) 3. sušení, d) pyrolýza, e) atomizace, f) čištění.

3.5 Vzorky půdy

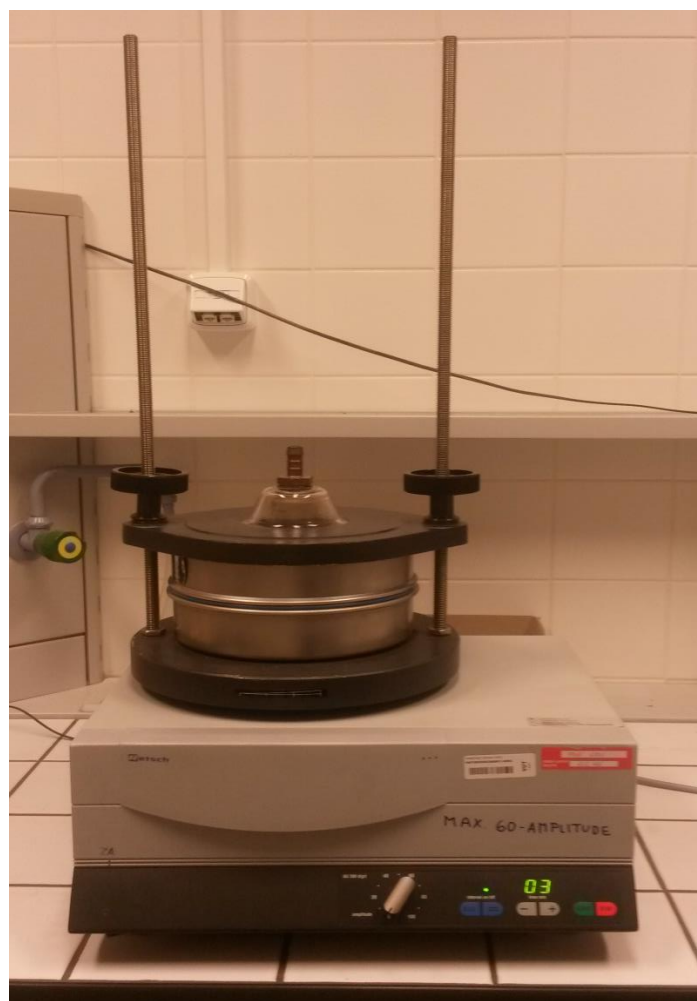
Vzorkování k této diplomové práci probíhalo od 26. 9. 2016 do 7. 11. 2016, každé pondělí na devíti vybraných lokalitách, které můžete vidět v následující tabulce 13. Místa byla vybrána tak, aby byla dostatečně dopravně vytižena a docházelo zde k rozjíždění automobilů, při kterém se uvolňují platinové kovy z katalyzátorů aut. Dalším kritériem byla blízkost půdy, do které by se platinové kovy sorbovaly, a která by se odebírala pro analyzování množství těchto kovů v půdě. Proto bylo vybráno 8 frekventovaných křižovatek ve městě Brně a ulice Žabovřeská, kde se tříproudová silnice zužuje do jednoho pruhu a dochází zde k častým dopravním zácpám a „stop-and-go“ jízdě v režimu. U lokality dvě - křižovatka ulic Pionýrská a Drobného došlo k odběru ještě dalších čtyř vzorků a to ve vzdálenosti 5 m, 10 m, 20 m a 50 m od silnice, pro zjištění šíření platinových kovů v okolí frekventovaných silnic. Grafické znázornění odběrových míst na mapě města Brna je zobrazeno na obrázku 17 v kapitole přílohy.

Tabulka 13: Odběrová místa.

	Lokalita	Místo odběru vzorku	GPS souřadnice	Vzdálenost od vozovky [m]
1	Brno - střed	křižovatka ulic Kounicova a Kotlářská	49°12'20.866"N, 16°35'50.356"E	< 1
2	Brno - střed	křižovatka ulic Pionýrská a Drobného	49°12'32.544"N, 16°36'31.435"E	< 1, 5, 10, 20, 50
3	Brno - Husovice	křižovatka ulic Provazníková a Dukelská třída	49°12'50.170"N, 16°38'08.185"E	< 1
4	Brno - Židenice	křižovatka ulic Bubeníčková a Gajdošova	49°12'08.554"N, 16°38'34.102"E	< 1
5	Brno - Černovice	křižovatka ulic Hladká a Charbulova	49°11'22.711"N, 16°37'50.912"E	< 1
6	Brno - střed	křižovatka ulic Dornych a Plotní	49°11'17.394"N, 16°36'59.652"E	< 1
7	Brno - střed	křižovatka ulic Opuštěná a Uhelná	49°11'01.043"N, 16°36'31.226"E	< 1
8	Brno - Žabovřesky	ulice Žabovřeská	49°12'31.352"N, 16°34'16.028"E	< 1
9	Brno - střed	křižovatka ulic Jezuitská a Koliště	49°11'54.017"N, 16°36'48.874"E	< 1

3.5.1 Odběr a úprava vzorku

Vzorky byly odebírány v těsné blízkosti pozemních komunikací, ze svrchní části půdy (do 5 cm) z několika míst. Na místě proběhlo odstranění nežádoucí bioty a následovala homogenizace a kvartace na množství potřebné nejen k analýze, ale i pro případné opakování rozkladu půdy. Vzorek byl následně dán do sáčku, označen svým specifickým znakem charakterizující místo odběru. Do dokumentace byly zapsané potřebné charakteristiky odběru vzorku - datum, čas a teplota. Takto odebraný a označený vzorek byl transportován do laboratoře, kde byl sušen po dobu jednoho týdne a následně byl přesítován na síťovacím stroji Retsch. Pro další použití byla použita velikostní frakce $\leq 4,00$ mm.



Obrázek 14: Analytický síťovací stroj Retsch.



Obrázek 15: Sušení půdních vzorků.

3.5.2 Rozklad a sorpce vzorku

Přibližně 10,0 g vzorku půdy bylo naváženo na analytických váhách do baněk s plochým dnem. Do baňky bylo přidáno 15 ml koncentrované kyseliny dusičné a baňka byla přikryta hodinovým sklem po dobu 24 hodin. Poté bylo přidáno 45 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a tato směs, též známá pod pojmem „lučavka královská“, byla vařena pod zpětným chladičem po dobu dvou hodin (obrázek 16). Po uplynutí tohoto času byl obsah baňky přefiltrován přes filtrační papír. Filtrát byl lapán do odměrných baněk o objemu 100 ml.

Kolonky SPE byly připraveny tak, že na dno byla dána fritka aby pryskyřice neunikla z kolonky. Na fritu bylo naneseno suchou metodou potřebné množství pryskyřice a pryskyřice byla zakryta další fritkou. Dále následovalo čištění a kondicionace pryskyřice. Poté byl nanesen vzorek, který byl následně eluován elučním činidlem. Po eluci proběhlo druhé čištění kolonky. Pracovní postup jak pro kationtovou, tak pro aniontovou pryskyřici je shrnut v tabulce 14. U pryskyřice Dowex 1-X8 (200-400 mesh) byla následně analyzována frakce „eluče“, protože platinové kovy se po nanesení na pryskyřici zachytí a pomocí elučního činidla jsou eluovány z pryskyřice pryč. U pryskyřice Dowex 50W-X8 (50-100 mesh) byla analyzována frakce po prolití vzorku. Jelikož se jedná o kationtovou pryskyřici, nemělo by docházet k zadržení aniontů platiny a palladia v pryskyřici, a proto by pryskyřici měly jen protéct, bez zadržení. Tyto frakce byly následně analyzovány pomocí atomového absorpčního spektrometru s elektrotermickou atomizací.

Tabulka 14: Pracovní postup na kolonkách SPE s iontoměniči.

	Dowex 1-X8 (200-400 mesh)	Dowex 50W-X8 (50-100 mesh)
Čištění I	3×20 ml 4 mol·l ⁻¹ HCl	3×20 ml 4 mol·l ⁻¹ HCl
Kondicionace	20 ml 1 mol·l ⁻¹ HCl	50 ml mol·l ⁻¹ HCl
Vzorek	25 ml vzorku	25 ml vzorku
Eluce	10 ml 0,3 mol·l ⁻¹ thiomocovina v 0,1 mol·l ⁻¹ HCl	12 ml 0,5 mol·l ⁻¹ HCl
Čištění II	10 ml 6 mol·l ⁻¹ HCl	20 ml 4 mol·l ⁻¹ HCl



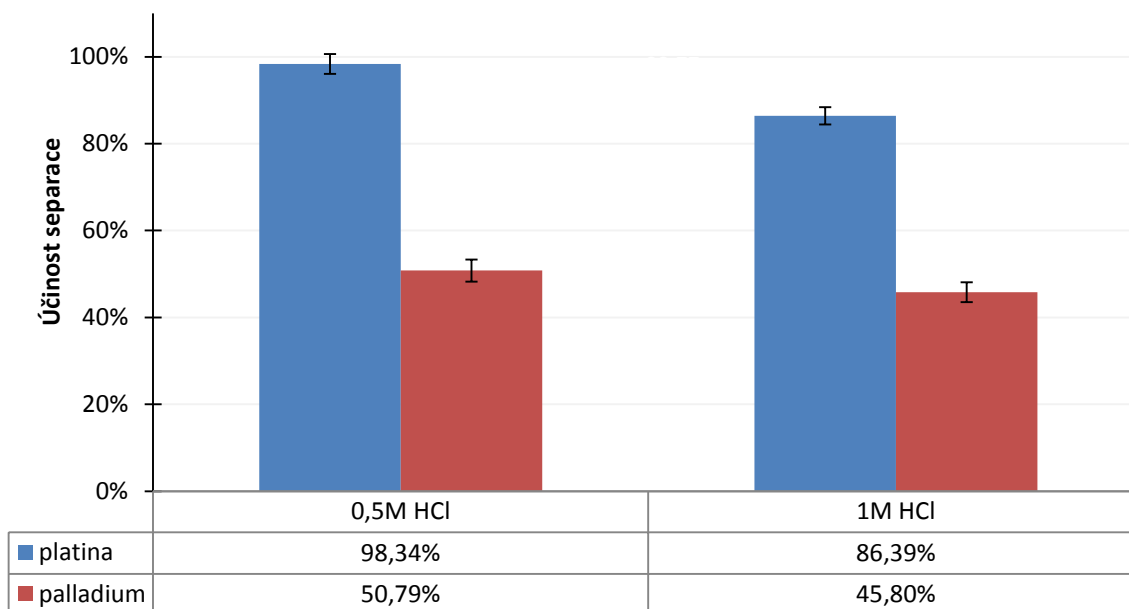
Obrázek 16: Rozklad vzorků půdy pod zpětnými chladiči.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Účinnost sorpce (aniontové pryskyřice)

4.1.1 Dowex 1-X8 (50-100 mesh)

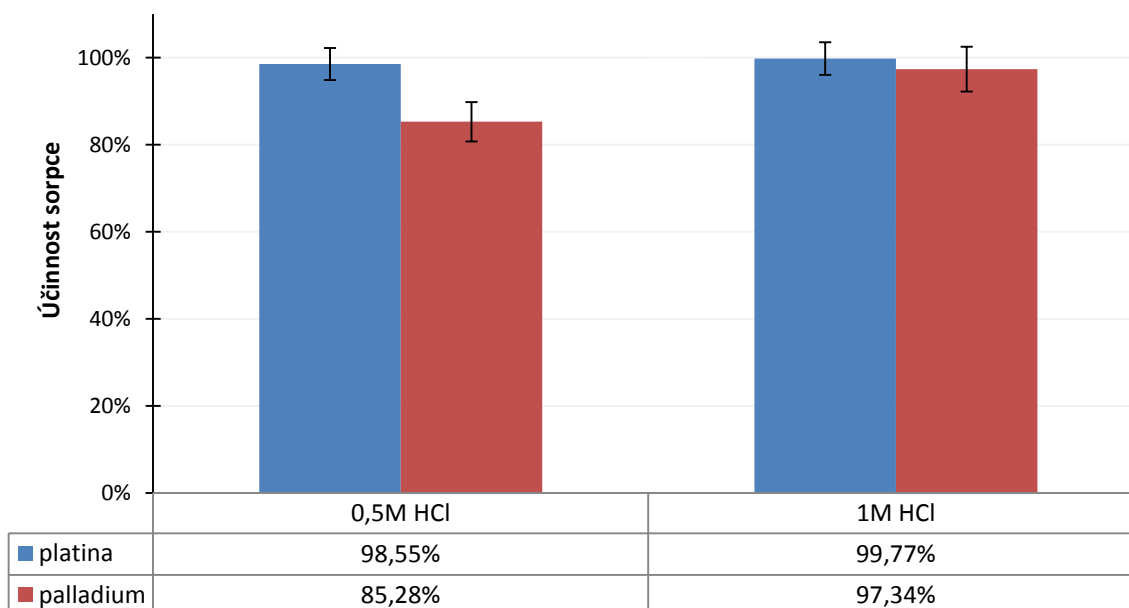
Účinnost sorpce PGE na Dowex 1-X8 (50-100 mesh)



Graf 9: Účinnost sorpce PGE na Dowex 1-X8 (50-100 mesh).

4.1.2 Dowex 1-X8 (200-400 mesh)

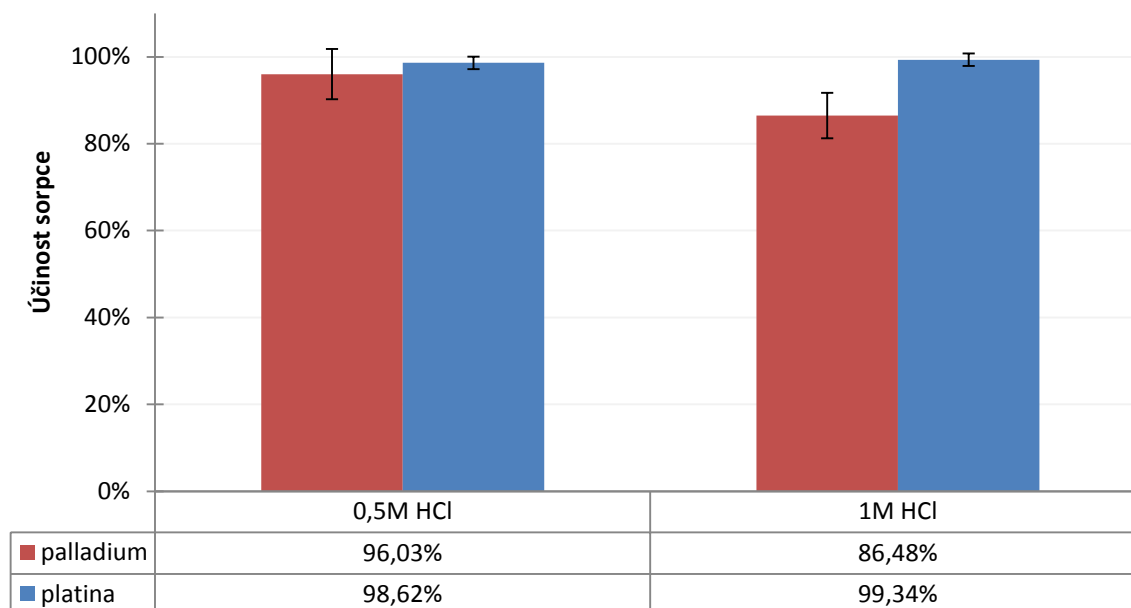
Účinnost sorpce PGE na Dowex 1-X8 (200-400 mesh)



Graf 10: Účinnost sorpce PGE na Dowex 1-X8 (200-400 mesh).

4.1.3 Dowex 1-X10 (50-100 mesh)

Účinnost sorpce PGE na Dowex 1-X10 (50-100 mesh)

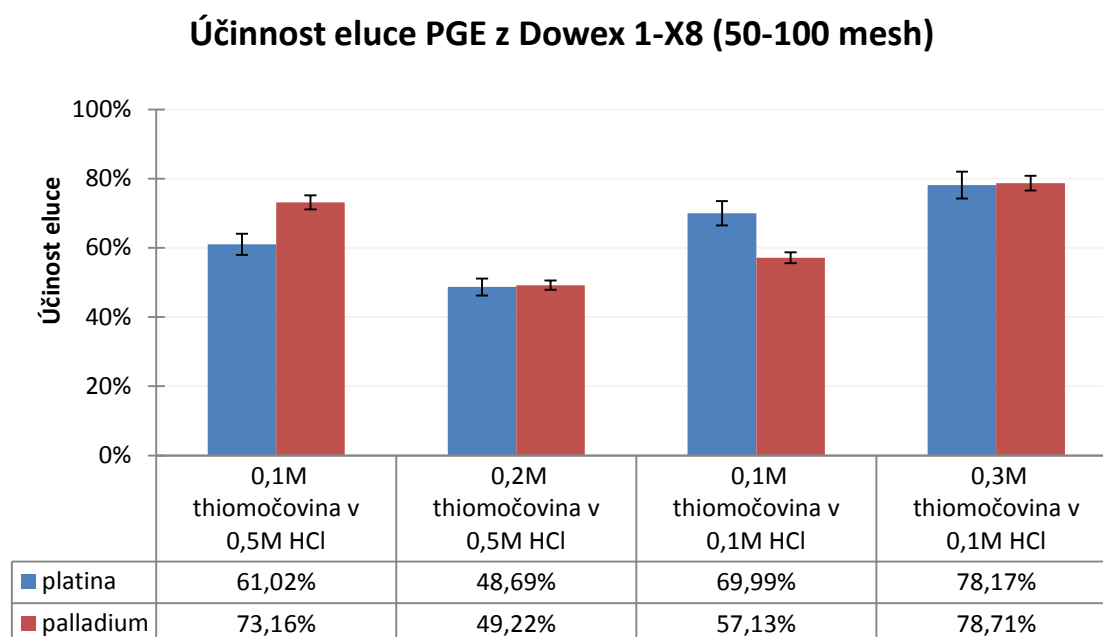


Graf 11: Účinnost sorpce PGE na Dowex 1-X10 (50-100 mesh).

Z výše uvedených grafů vyplývá, že nejlepší sorpce byla dosažena na pryskyřici Dowex 1-X8 (200-400 mesh) při použití $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyseliny chlorovodíkové jako kondicionačního činidla. U pryskyřice Dowex 1-X8 (50-100 mesh) se sorpce platiny pohybovala na uspokojivých hodnotách pro obě kondicionační činidla, avšak účinnost sorpce palladia se pohybovala kolem hranice 50 %. V případě Dowexu 1-X10 (50-100 mesh) bylo rozhodně dosaženo daleko lepších sorpčních výsledků než u předchozí pryskyřice. Ovšem ani tyto výsledky nedosahují takových hodnot jako tomu je v případě pryskyřice Dowex 1-X8 (200-400 mesh), která byla vyhodnocena jako nejvhodnější pro sorpci platiny a palladia.

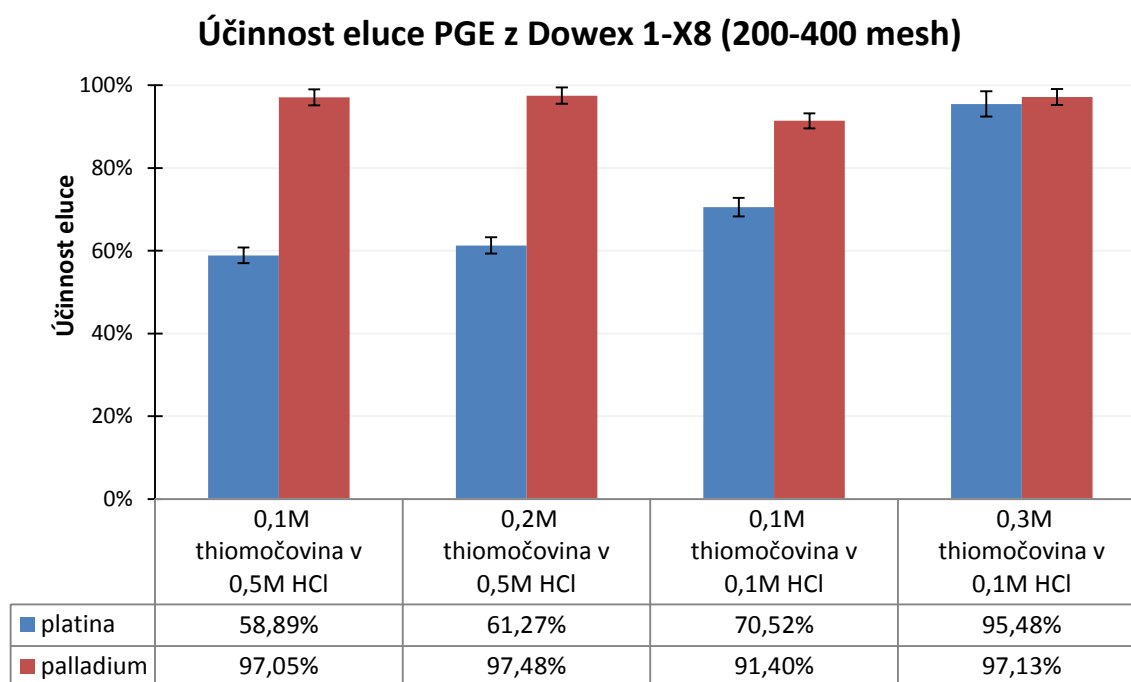
4.2 Účinnost eluce (aniontové pryskyřice)

4.2.1 Dowex 1-X8 (50-100 mesh)



Graf 12: Účinnost eluce PGE z Dowex 1-X8 (50-100 mesh).

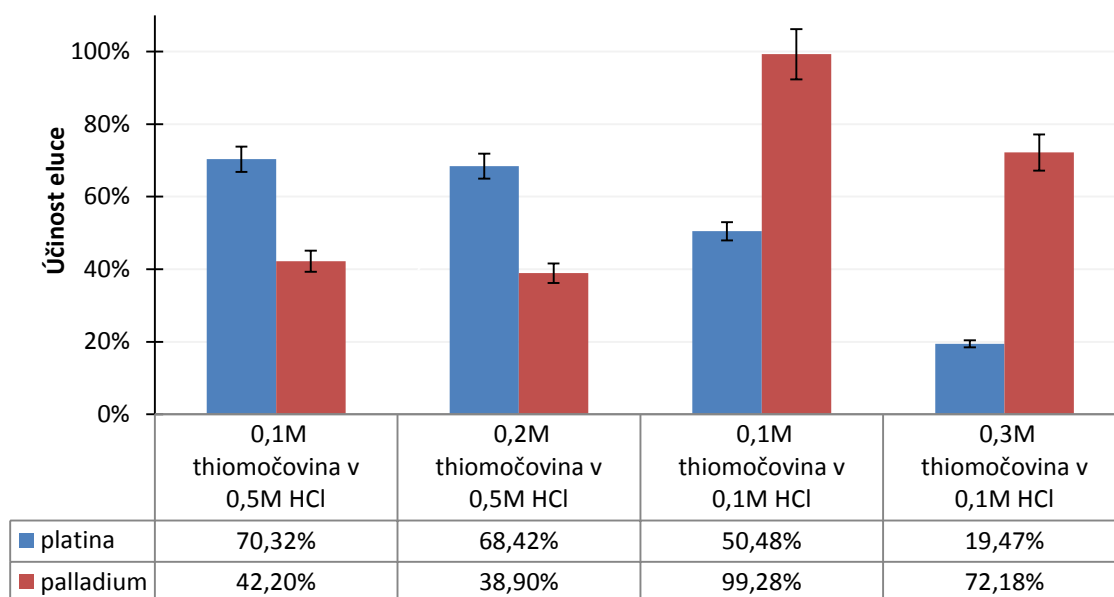
4.2.2 Dowex 1-X8 (200-400 mesh)



Graf 13: Účinnost eluce PGE z Dowex 1-X8 (200-400 mesh).

4.2.4 Dowex 1-X10 (50-100 mesh)

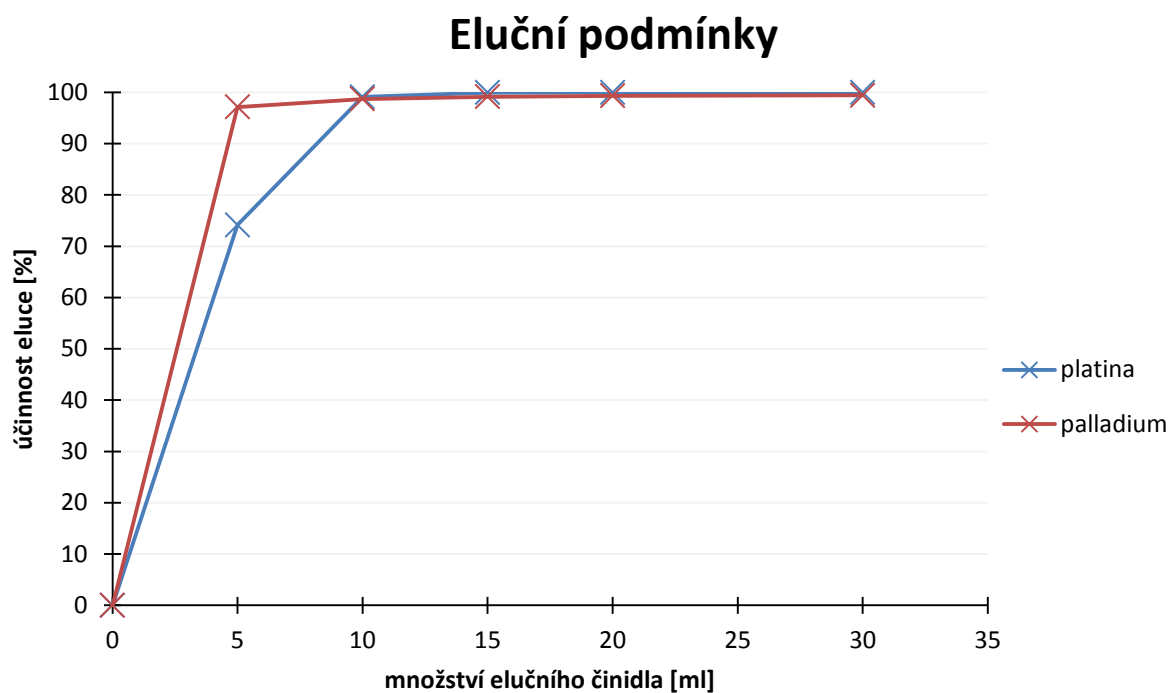
Účinnost eluce PGE z Dowex 1-X10 (50-100 mesh)



Graf 14: Účinnost eluce PGE z Dowex 1-X10 (50-100 mesh).

Pro eluci byla použita čtyři různá eluční činidla, která už byla zmíněna výše. U pryskyřice Dowex 1-X8 (50-100 mesh) bylo dosaženo nejlepších výsledků pomocí elučního činidla $0,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ thiomočoviny v $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové, avšak účinnost eluce nedosáhla ani v jednom případě hodnoty 80 procent. U pryskyřice Dowex 1-X8 (200-400 mesh) bylo vždy dosaženo více jak 90% účinnosti eluce palladia. U prvních dvou elučních činidel se pohybovala účinnost eluce platiny kolem 60 % a ani s rostoucí koncentrací thiomočoviny nebylo dosaženo výrazně lepších výsledků. Při použití směsi $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ kyseliny chlorovodíkové se s rostoucí koncentrací thiomočoviny (při koncentraci $0,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) dostala účinnost eluce až na 95,48 %. Při použití pryskyřice Dowex 1-X10 (50-100 mesh) nebylo dosaženo ani z daleka tak dobrých výsledků jako u předchozí pryskyřice a proto byla opět pryskyřice Dowex 1-X8 (200-400 mesh) vyhodnocena jako nejvhodnější. Nejspokojivějších výsledků bylo dosaženo pomocí směsného elučního činidla obsahující $0,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ thiomočovinu v $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové.

4.3 Zjištění elučních podmínek

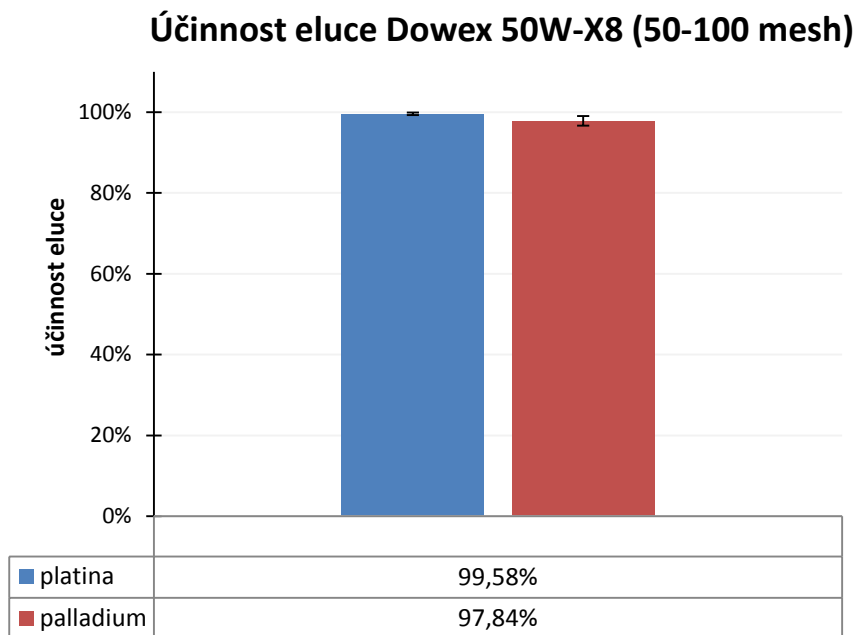


Graf 15: Zjištění elučních podmínek u pryskyřice Dowex 1-X8 (200-400 mesh); eluční činidlo $0,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ thiomočovina v $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové.

Z grafu 15 se dá usoudit, že na dostatečné vyeluování obou platinových kovů postačí 10 ml směsného elučního činidla o složení $0,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ thiomočoviny v $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové. Toto množství elučního činidla bylo následně aplikováno při eluci u reálných vzorků půdy.

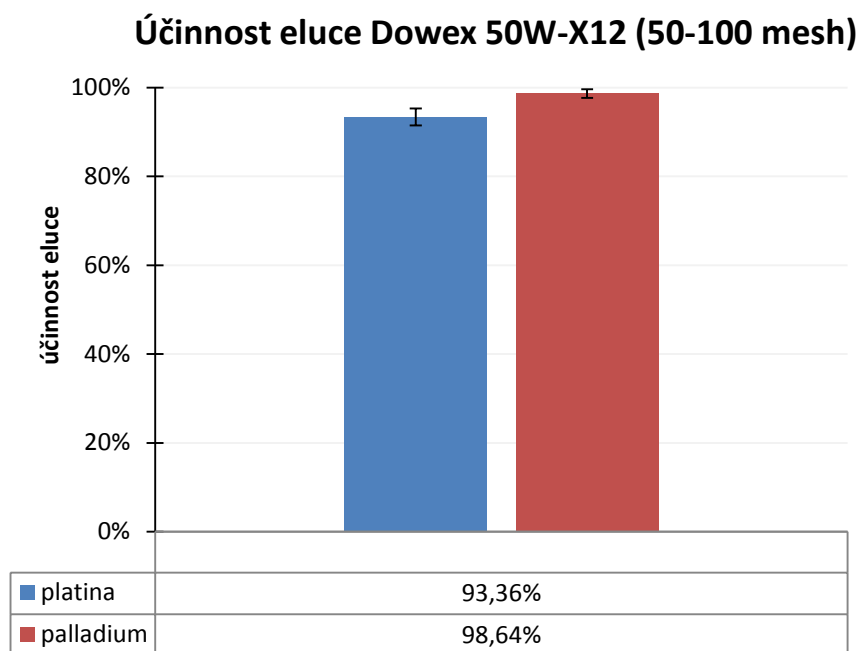
4.4 Účinnost eluce (kationtové pryskyřice)

4.4.1 Dowex 50W-X8 (50-100 mesh)



Graf 16: Účinnost eluce Dowex 50W-X8 (50-100 mesh).

4.4.2 Dowex 50W-X12 (50-100 mesh)



Graf 17: Účinnost eluce Dowex 50W-X12 (50-100 mesh).

Jelikož u kationtových pryskyřic se anionty nezachycují v pryskyřici, ale rovnou protékají při nanášení vzorku, neřešila se účinnost sorpce. Z výše uvedených grafů je vidět, že účinnost eluce je vždy přes 90 % pro oba kovy. Lépe ovšem v porovnání těchto dvou pryskyřic vyšla

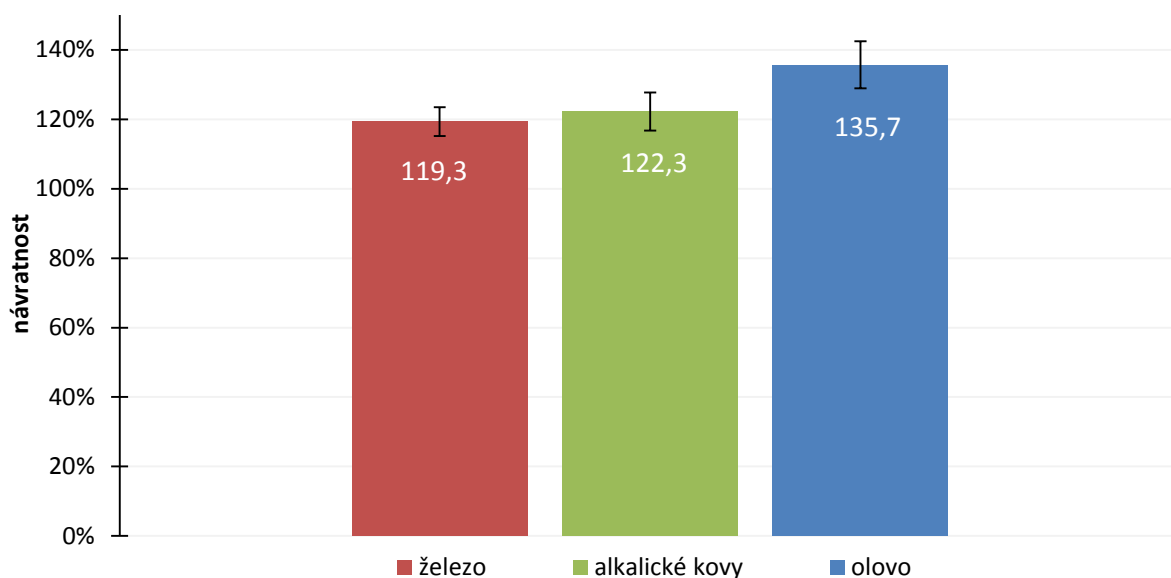
pryskyřice Dowex 50W-X8 (50-100 mesh), která dosahuje účinnosti eluce obou kovů přes 97 %. Z toho důvodu byla vyhodnocena jako účinnější.

4.5 Vliv rušivých kovů

Vliv rušivých iontů byl vyzkoušen u pryskyřic, které v předchozích bodech byly vyhodnoceny jako nejlepší. Jednalo se tedy Dowex 1-X8 (200-400 mesh) a Dowex 50W-X8 (50-100 mesh).

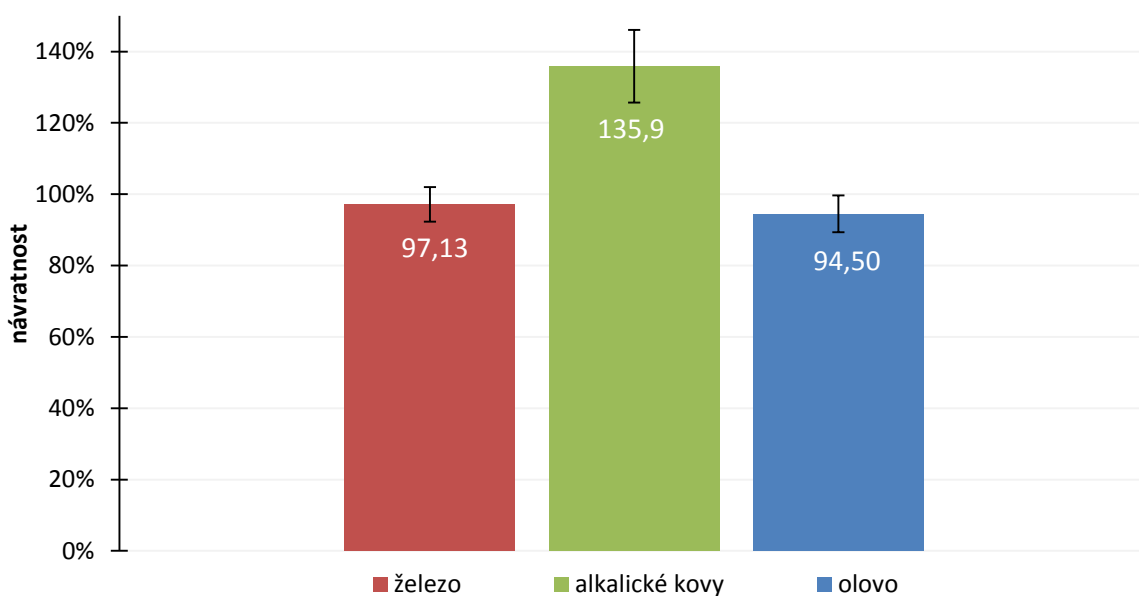
4.5.1 Pro stanovení platiny

Dowex 1-X8 (200-400 mesh)



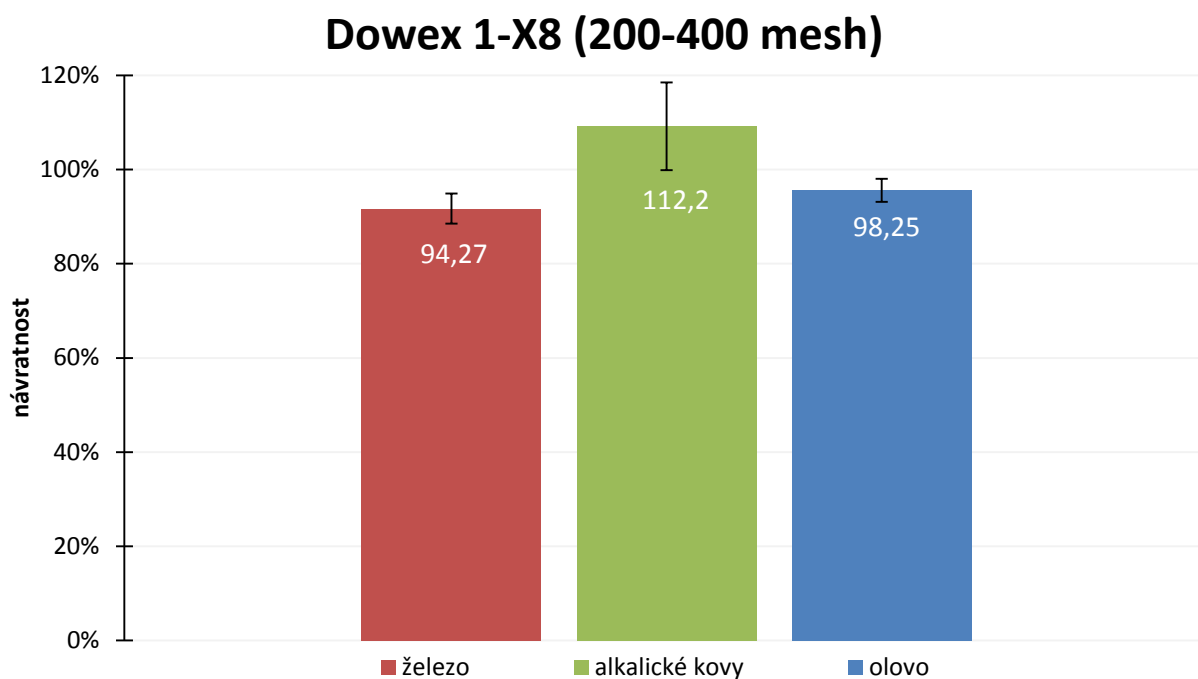
Graf 18: Interferující prvky - Dowex 1-X8 (200-400 mesh).

Dowex 50W-X8 (50-100 mesh)

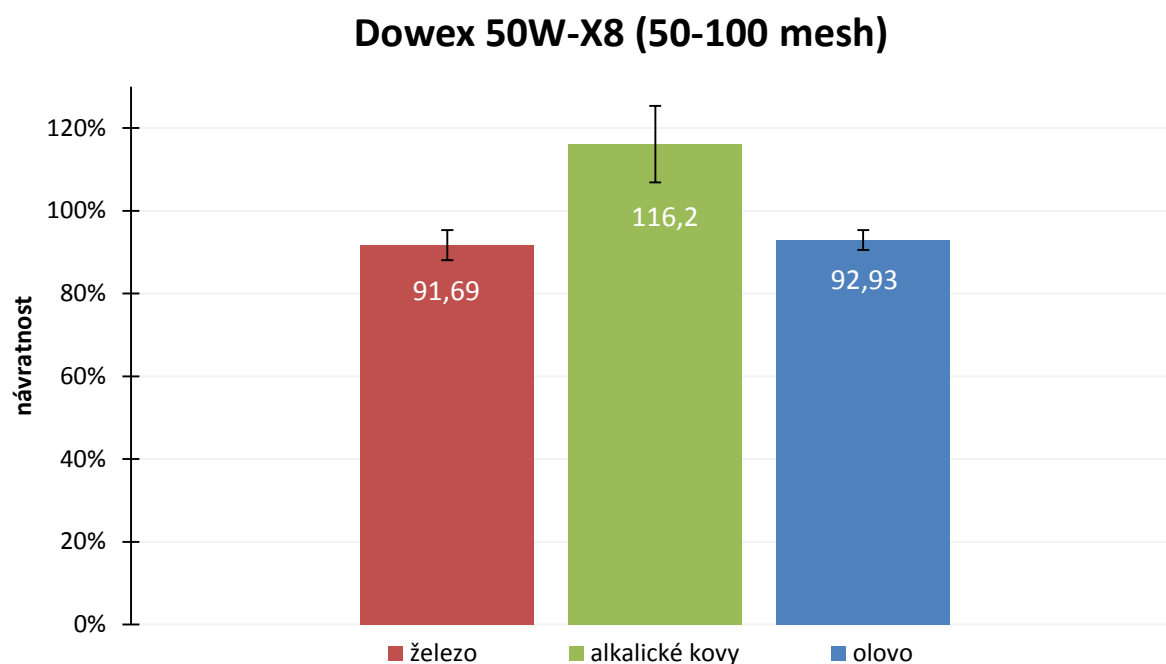


Graf 19: Interferující prvky - Dowex 50W-X8 (50-100 mesh).

4.5.2 Pro stanovení palladia



Graf 20: Interferující prvky - Dowex 1-X8 (200-400 mesh).

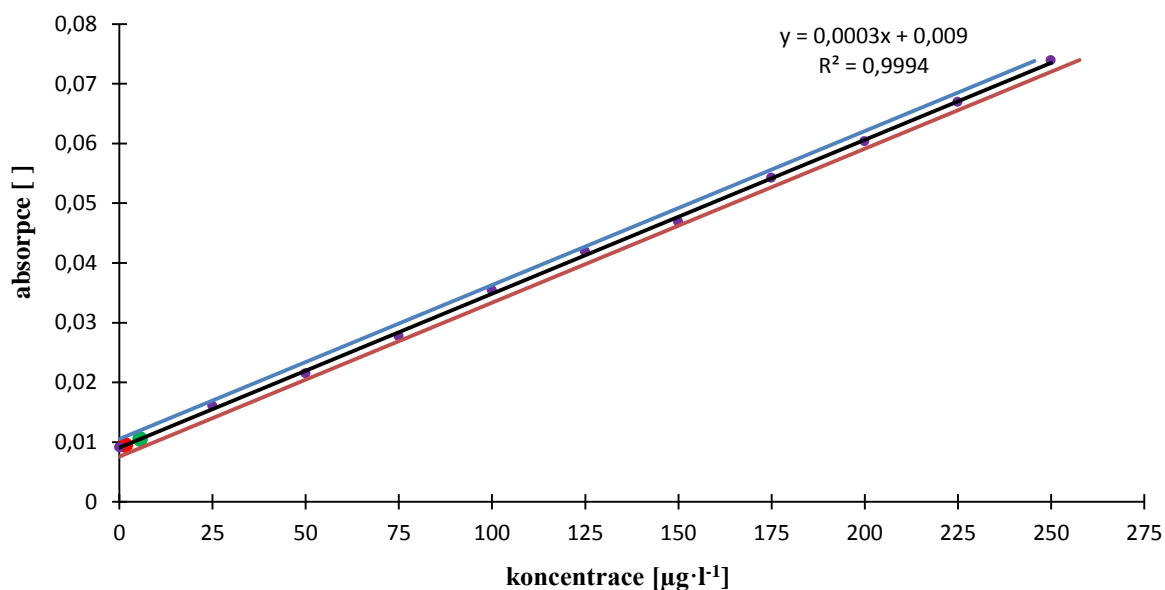


Graf 21: Interferující prvky - Dowex 50W-X8 (50-100 mesh).

Z výsledků se dá vyzorovat, že u palladia nezáleží na typu iontoměniče. Železo i olovo mají návratnost v rozmezí od 90 do 98 procent. U alkalických kovů a kovů alkalických zemin se dosahuje vyšší návratnosti než ve skutečnosti je. U platiny platí, že u aniontové pryskyřice dochází k vyšší návratnosti u všech sledovaných iontů. U kationtové pryskyřice je vyšší návratnost pozorována pouze u alkalických kovů a kovů alkalických zemin.

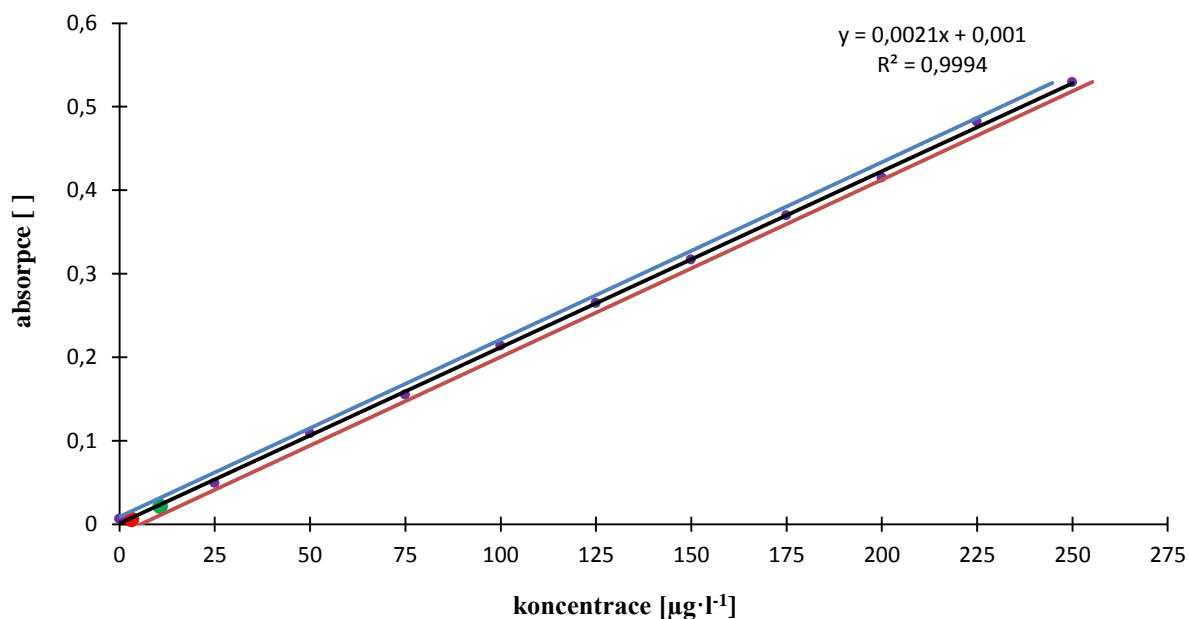
4.6 Kalibrační křivky pro platinu a palladium

Kalibrační křivka platiny



Graf 22: Kalibrační křivka platiny.

Kalibrační křivka palladia



Graf 23: Kalibrační křivka palladia.

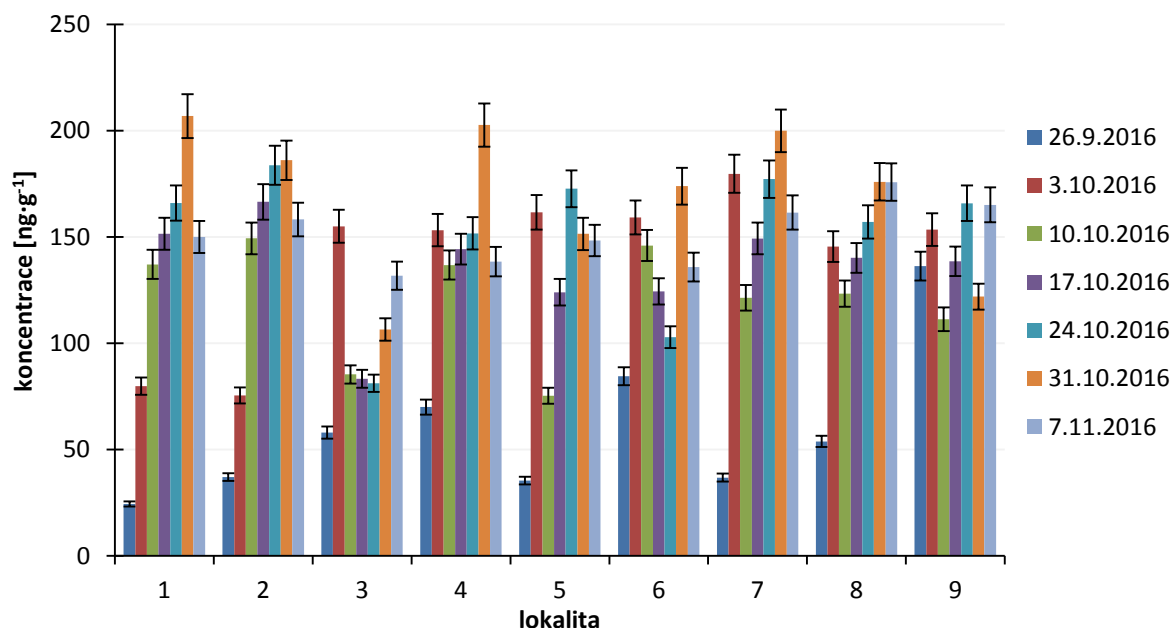
Na grafech 22 a 23 můžete vidět kalibrační křivky pro oba sledované kovy. Fialová kolečka jsou body kalibrační přímky, které jsou proloženy lineární regresí (černá křivka). Modrá křivka a oranžová křivka znázorňuje dolní a horní interval spolehlivosti. Červený bod v grafu představují mez detekce a zelený bod mez stanovitelnosti. V tabulce 15 jsou uvedeny hodnoty LOD a LOQ vypočtené metodou 3σ .

Tabulka 15: Meze detekce a stanovitelnosti kalibračních křivek platiny a palladia.

	platina	palladium
LOD (meze detekce)	1,669 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	3,208 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$
LOQ (meze stanovitelnosti)	5,562 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	10,695 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

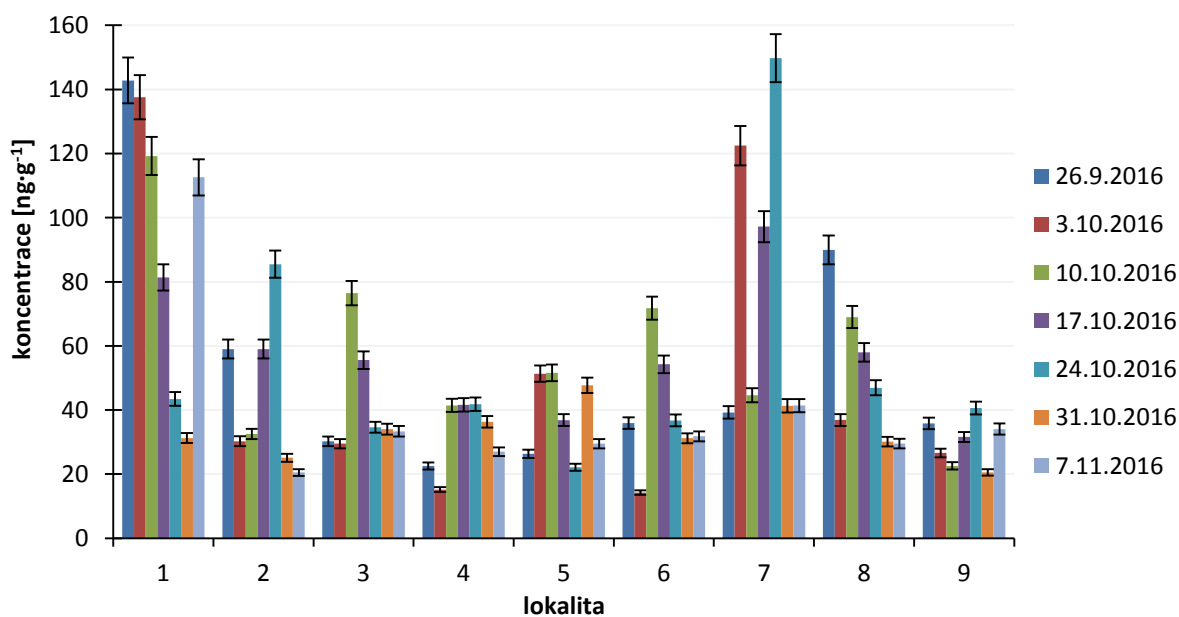
4.7 Množství platinových kovů ve vzorcích

Množství platiny v půdě

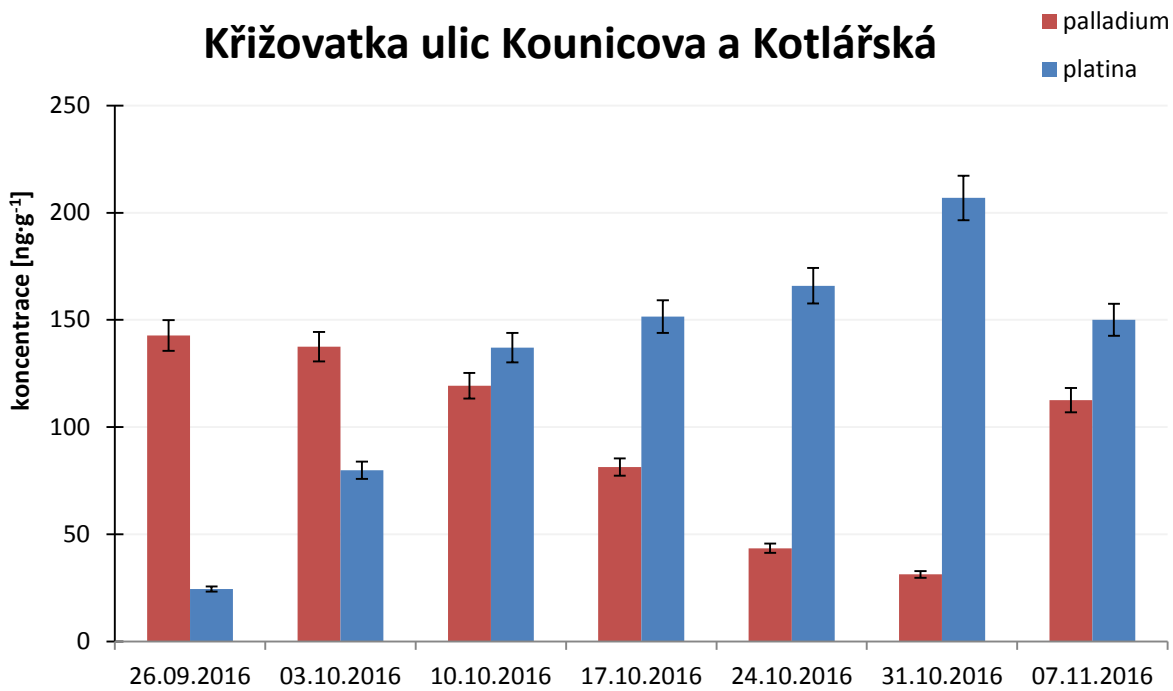


Graf 24: Množství platiny v půdě. Křižovatky ulic - 1- Kounicova a Kotlářská; 2 - Pionýrská a Drobného; 3 - Provazníková a Dukelská třída; 4 - Bubeníčková a Gajdošova; 5 - Hladká a Charbulova; 6 - Dornych a Plotní; 7 - Opuštěná a Uhelná; 8 - Žabovřeská; 9 - Jezuitská a Koliště.

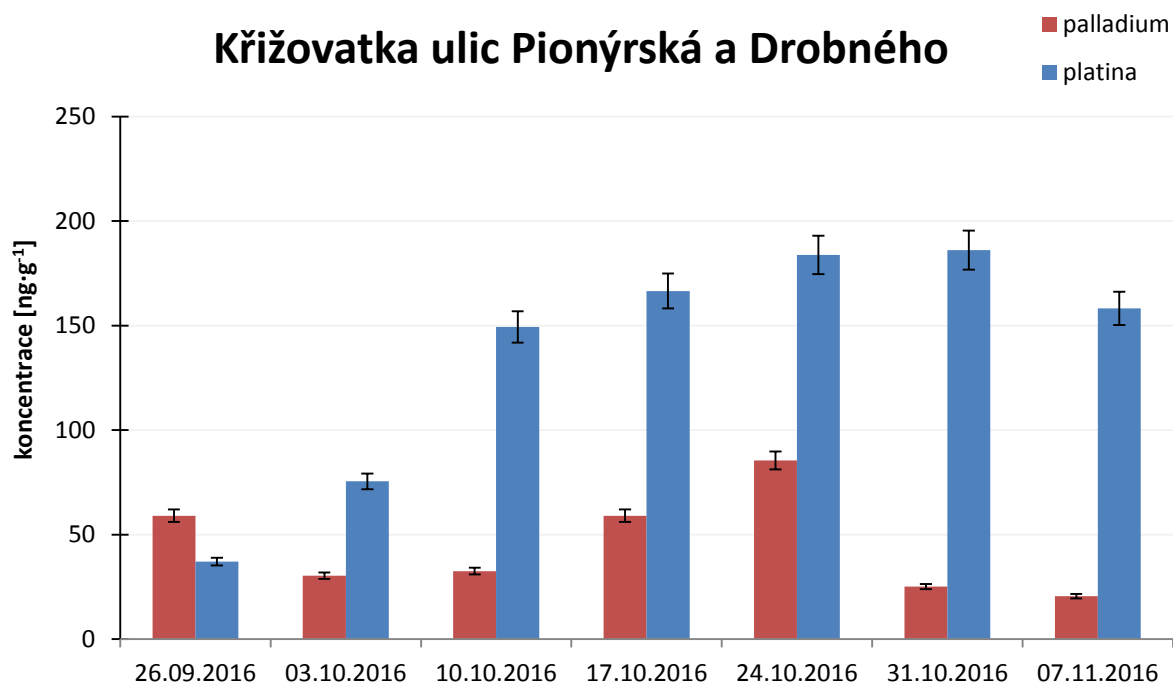
Množství palladia v půdě



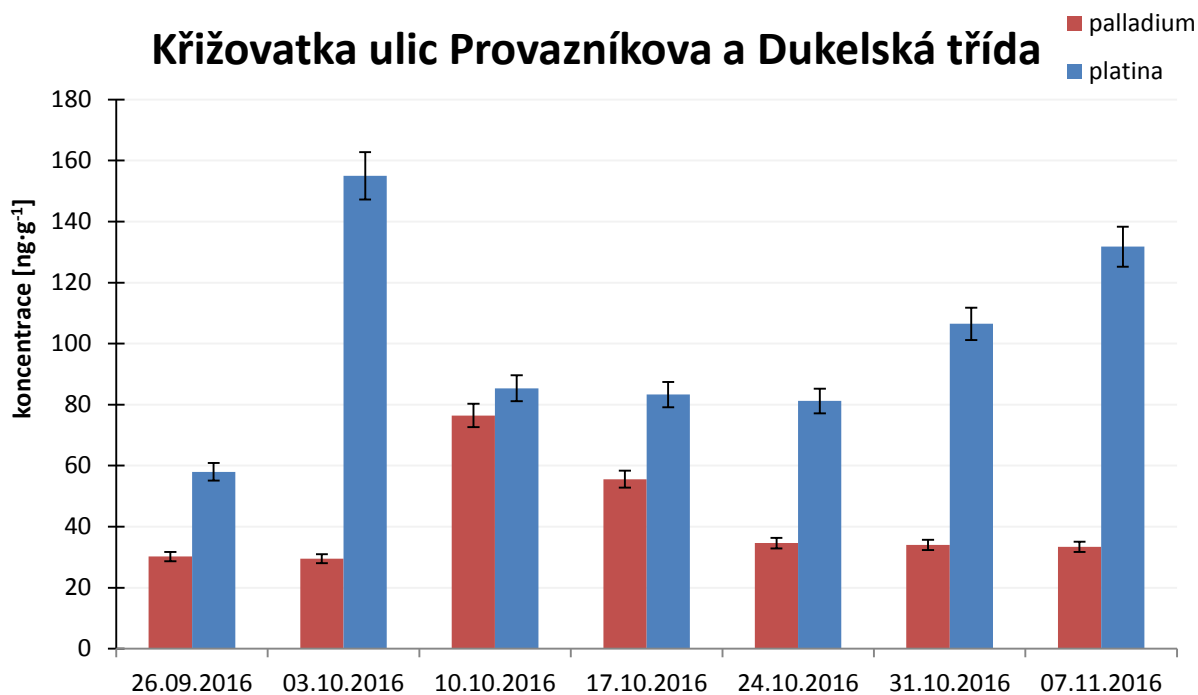
Graf 25: Množství palladia v půdě. Čísla lokalit jsou stejná jak u předchozího grafu.



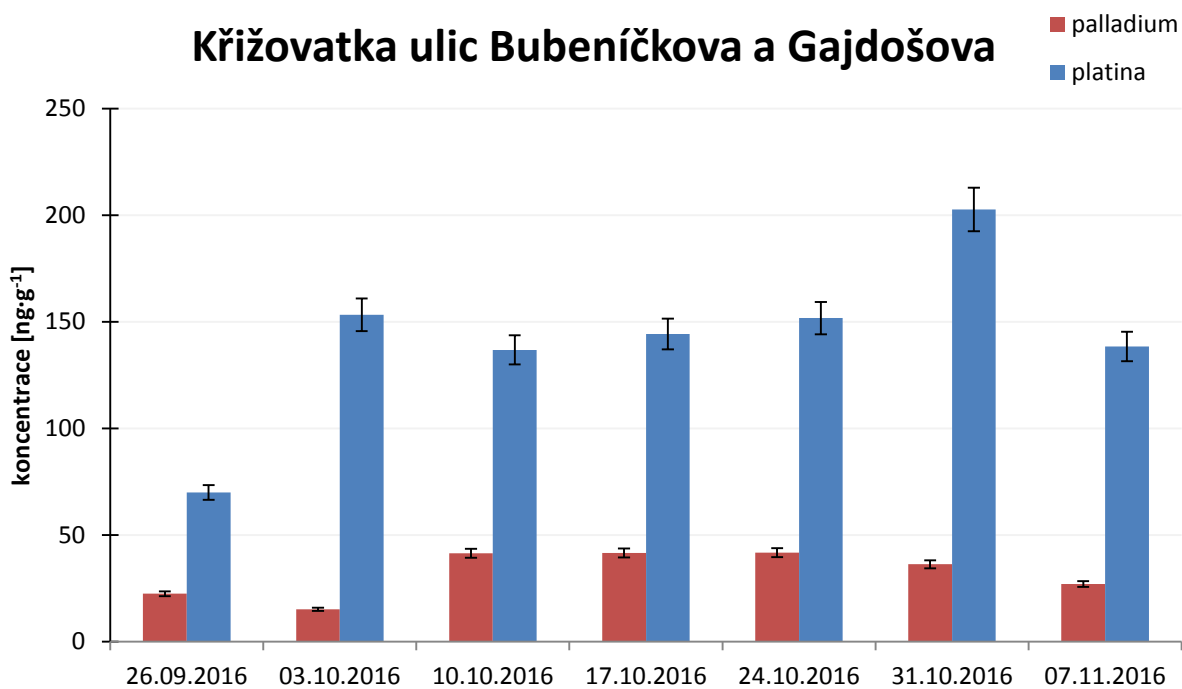
Graf 26: Hodnoty platinových kovů v půdě u křižovatky ulic Kounicova a Kotlářská.



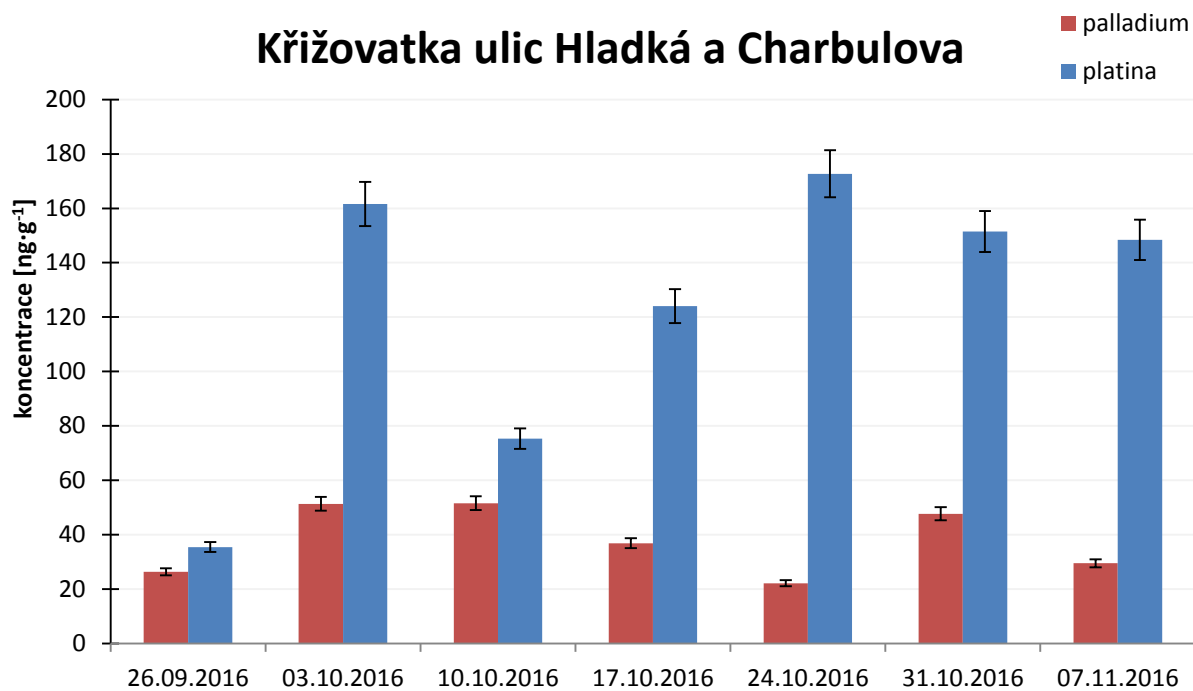
Graf 27: Hodnoty platinových kovů v půdě u křižovatky ulic Pionýrská a Drobného.



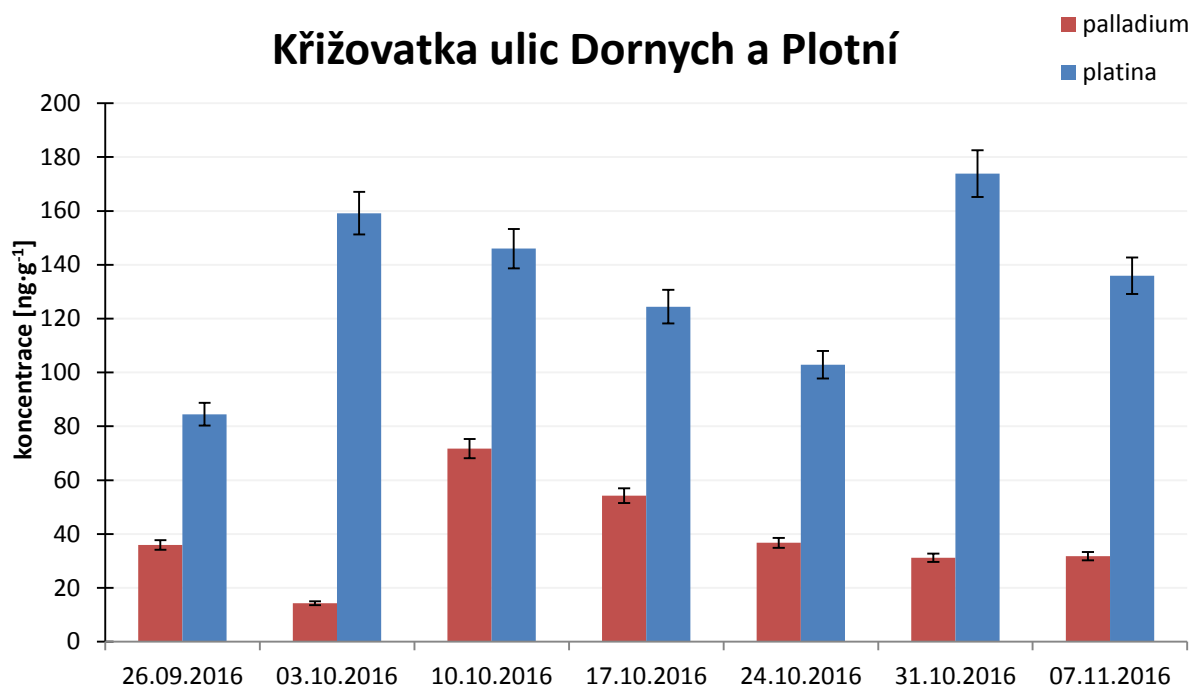
Graf 28: Hodnoty platinových kovů v půdě u křižovatky ulic Provazníkova a Dukelská třída.



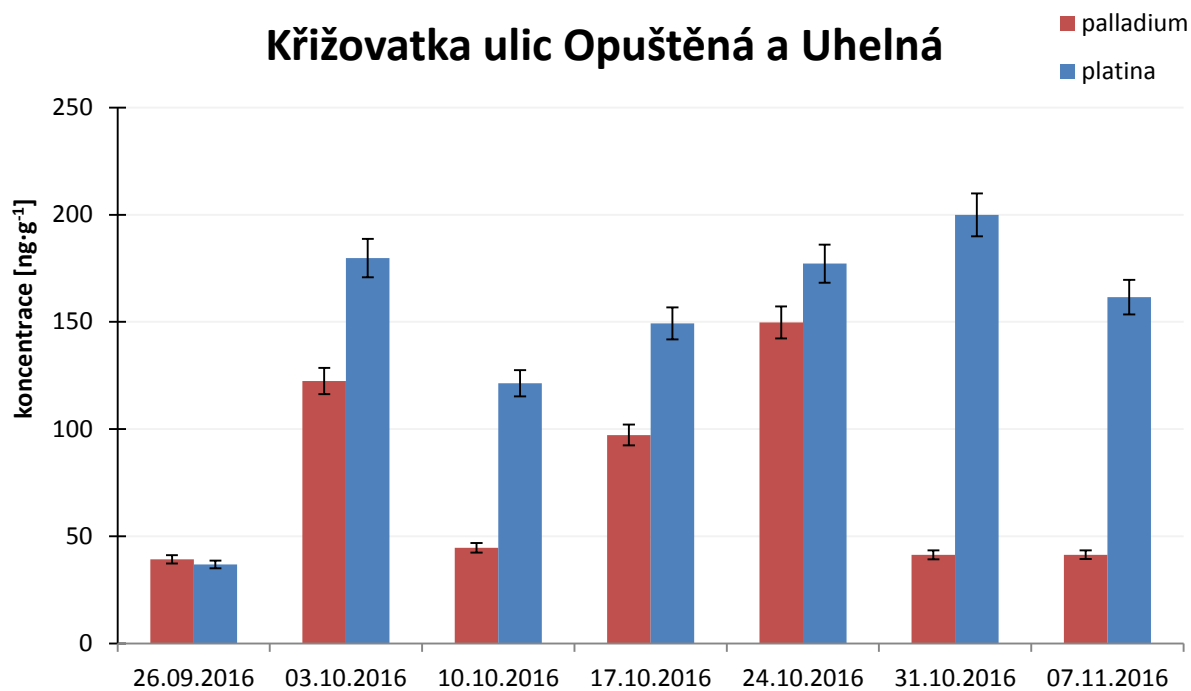
Graf 29: Hodnoty platinových kovů v půdě u křižovatky ulic Bubeníčková a Gajdošova.



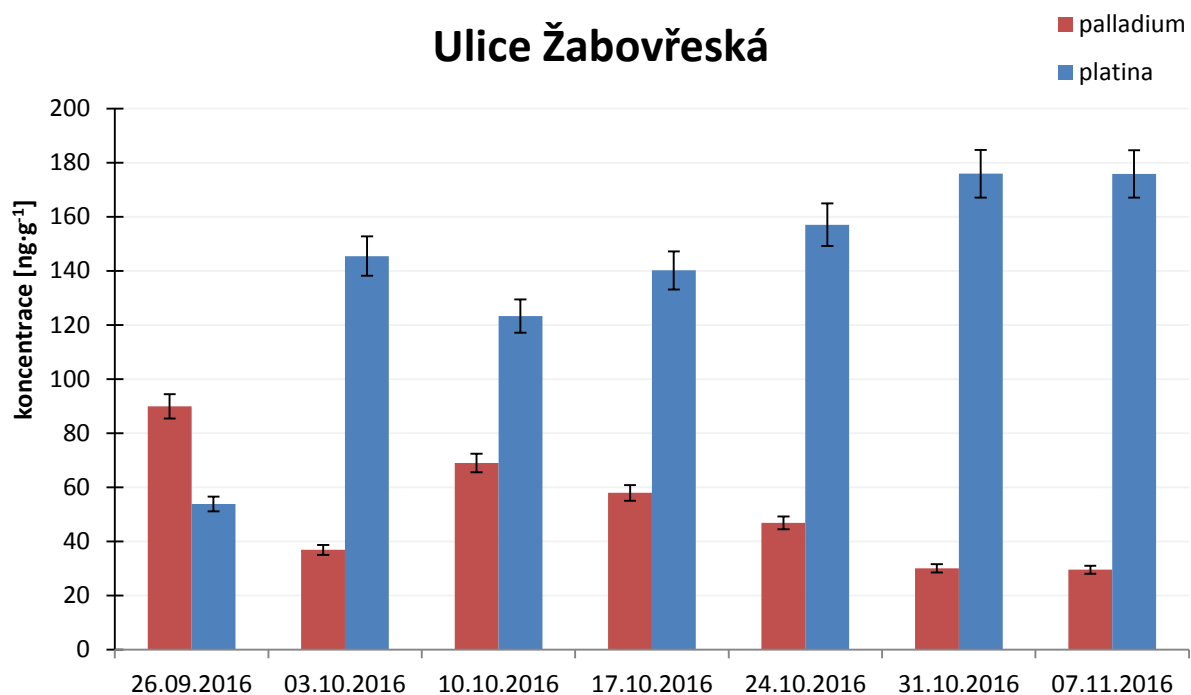
Graf 30: Hodnoty platinových kovů v půdě u křižovatky ulic Hladká a Charbulova.



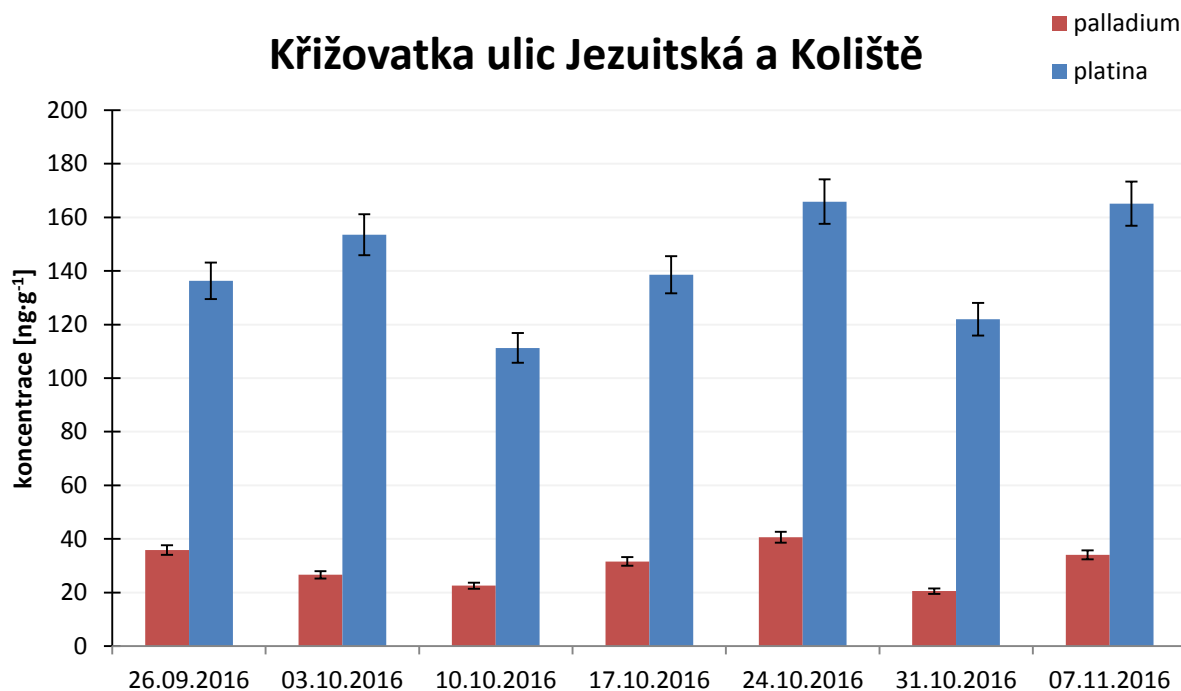
Graf 31: Hodnoty platinových kovů v půdě u křižovatky ulic Dornych a Plotní.



Graf 32: Hodnoty platinových kovů v půdě u křižovatky ulic Opuštěná a Uhelná.



Graf 33: Hodnoty platinových kovů v půdě na ulici Žabovřeská.



Graf 34: Hodnoty platinových kovů v půdě u křižovatky ulic Jezuitská a Koliště.

4.8 Vliv dálkového přenosu

Vliv dálkového přenosu u křižovatky ulic Pionýrská a Drobného nebyl příliš znatelný, což dokazují i tabulky 16 a 17. Jen při vyšších koncentracích byly tyto kovy nalezeny i ve vzdálenosti 5 m od vozovky. Ve větších vzdálenostech byly hodnoty pod mezí stanovitelnosti.

Tabulka 16: Vliv dálkového přenosu pro platínu. Hodnoty jsou uvedeny v ng·g⁻¹.

vzdálenost	26. 9. 2016	3. 10. 2016	10. 10. 2016	17. 10. 2016	24. 10. 2016	31. 10. 2016	7. 11. 2016
<1 m	37,10	75,46	149,3	166,6	183,8	186,1	158,2
5 m	<LOD	<LOD	5,213	7,671	10,17	6,942	7,318
10 m	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
20 m	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
50 m	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Tabulka 17: Vliv dálkového přenosu pro palladium. Hodnoty jsou uvedeny v ng·g⁻¹.

vzdálenost	26. 9. 2016	3. 10. 2016	10. 10. 2016	17. 10. 2016	24. 10. 2016	31. 10. 2016	7. 11. 2016
<1 m	59,03	30,28	32,54	59,02	85,50	25,11	20,51
5 m	<LOD	<LOD	<LOD	10,81	11,34	<LOD	<LOD
10 m	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
20 m	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
50 m	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

4.9 Vliv srážek na množství platinových kovů v půdách

Množství srážek v průběhu vzorkování bylo tak malé, že podle získaných výsledků neměly žádný výrazný vliv na množství platinových kovů v půdách ve vybraných lokalitách. Množství srážek je uvedeno v tabulce 18.

Tabulka 18: Množství srážek během týdne, kdy probíhalo vzorkování půdy [65].

datum	množství srážek [mm·týden⁻¹]
26. 9. 2016	0,900 ± 0,400
3. 10. 2016	1,050 ± 0,050
10. 10. 2016	9,100 ± 0,300
17. 10. 2016	3,350 ± 0,188
24. 10. 2016	7,650 ± 0,550
31. 10. 2016	0,950 ± 0,117
7. 11. 2016	6,650 ± 0,325

5 ZÁVĚR

Tato práce se kromě vypracování aktuální literární rešerše k tomuto tématu, také zabývala vývojem a optimalizací SPE postupů na iontoměničových sorbentech. Pro tyto účely byly použity anionto- a kationtoměniče o rozdílných vlastnostech.

Použité aniontoměniče byly Dowex 1-X8 (200-400 mesh), Dowex 1-X8 (50-100 mesh) a Dowex 1-X10 (50-100 mesh). První dva aniontoměniče mají stejné zesíťování, ale rozdílnou velikost částic. Druhý a třetí aniontoměnič mají stejnou velikost částic, avšak rozdílné zesíťování.

Použité kationtoměniče byly pouze dva a to: Dowex 50W-X8 (50-100 mesh) a Dowex 50W-12 (50-100 mesh). Obě tyto pryskyřice mají stejnou velikost částic a rozdílné zesíťování.

U aniontoměničů byla pozorována účinnost sorpce, následně pak u obou typů iontoměničů byla stanovena účinnost eluce. Dále se u aniontové pryskyřice s nejvyšší účinností sorpce zjišťovaly eluční podmínky. Na závěr byl zjišťován vliv některých interferujících prvků, kterými jsou ionty železa, olova a alkalických kovů. Poté byly aplikovány vzorky na optimalizovanou pryskyřici, která dosahovala nejlepších sorpčních a elučních výsledků.

Pro zjištění účinnosti sorpce na aniontových pryskyřicích byla použita dvě kondicionační činidla, která byla aplikována na pryskyřici před nanesením vzorků. Jednalo se o $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyselinu chlorovodíkovou. Měření probíhalo tak, že roztok platinových kovů o známé koncentraci, byl aplikován na kondicionovanou pryskyřici a roztok, který protekl pryskyřicí, byl jímán a analyzován na ETA-AAS. Z rozdílů koncentrací před nanesením a po průtoku pryskyřicí byla zjištěna účinnost sorpce kovů v pryskyřici

Z porovnávání výsledků aniontových pryskyřic bylo zjištěno, že nejlepší sorpce byla dosažena na pryskyřici Dowex 1-X8 (200-400 mesh) při použití $1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyseliny chlorovodíkové jako kondicionačního činidla. U pryskyřice Dowex 1-X8 (50-100 mesh) se sorpce platiny pohybovala na uspokojivých hodnotách pro obě kondicionační činidla, avšak účinnost sorpce palladia se pohybovala kolem hranice 50 %. V případě Dowexu 1-X10 (50-100 mesh) bylo rozhodně dosaženo daleko lepších sorpčních výsledků než u předchozí pryskyřice. Ovšem ani tyto výsledky těsně nedosahují takových hodnot jako tomu je v případě pryskyřice Dowex 1-X8 (200-400 mesh), která byla vyhodnocena jako nejvhodnější pro simultánní sorpci platiny a palladia.

Pro účinnou eluci platinových kovů z aniontových pryskyřic byly použity čtyři eluční činidla, která byla aplikována po úspěšném nasorbování kovu do pryskyřice. Jako eluční činidlo byla použita thiomocovina rozpuštěná v kyselině chlorovodíkové vždy o různých koncentracích. Přesněji se jednalo o $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ thiomocovinu v $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové, $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ thiomocovinu v $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové, $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ thiomocovinu v $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové a $0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ thiomocovina v $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové.

Účinnost eluce na pryskyřici Dowex 1-X8 (50-100 mesh) byla pro všechna eluční činidla pod 80 procenty, avšak jako nejvhodnější eluční činidlo se u této pryskyřice jevila směs $0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ thiomocoviny v $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové. U pryskyřice Dowex 1-X8 (200-400 mesh) bylo u všech elučních činidel dosaženo velmi dobré účinnosti eluce palladia. Až za použití $0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ thiomocoviny v $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové bylo dosaženo vyšší účinnosti eluce i pro platinu, kdy se v obou případech účinnost eluce přehoupala přes 95 %. Výsledky pro pryskyřici Dowex 1-X10 (50-100 mesh) byly až na jeden případ vždy

pod 80 %, podobně jako tomu bylo u Dowexu 1-X8 se stejnou velikostí částic. Z grafu se dá vyzorovat, že při použití $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ kyseliny chlorovodíkové jako rozpouštědla thio-močoviny byla získána vyšší účinnost eluce platiny. Zatím co při použití $1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ kyseliny chlorovodíkové bylo dosaženo vyšší účinnosti eluce pro palladium.

Po těchto zjištěních byla vyhodnocena jako nejvhodnější aniontová pryskyřice Dowex 1-X8 (200-400 mesh), protože při kondicionaci $1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ kyselinou chlorovodíkovou bylo dosaženo nejlepší sorpce kovů. A při eluci pomocí $0,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ thio-močoviny v $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové bylo dosaženo nejvyšší účinnosti eluce. Proto byla tato pryskyřice vybrána pro zjištění elučních podmínek. Na kondicionovanou pryskyřici byl nanesen vzorek a následně se přidávalo po 5 ml elučního činidla, přičemž každá frakce byla lapána zvlášť a poté analyzována na přístroji ETA-AAS. Z výsledků se dá usoudit, že na úspěšné vylučování obou platinových kovů postačí 10 ml elučního činidla.

U kationtových pryskyřic odpadl bod s účinností sorpce, protože chlorokomplexy platiny i palladia, které vznikají při rozkladu, jsou anionty. Z tohoto důvodu nejsou v pryskyřici nikterak zadržovány a procházejí pryskyřicí bez výrazného zadržení. Proto se u těchto pryskyřic zabýváme pouze účinností eluce, tedy průtokem. U obou pryskyřic došlo téměř vždy k víc jak 95% účinnosti eluce kovů po průtoku vzorku pryskyřicí. Lepších výsledků ovšem bylo dosaženo u pryskyřice Dowex 50W-X8 (50-100 mesh). To může být zapříčiněno menším zesíťováním v pryskyřici.

Vliv interferujících iontů byl sledován pouze na pryskyřicích Dowex 1-X8 (200-400 mesh) a Dowex 50W-X8 (50-100 mesh). U obou pryskyřic a obou kovů vyšla návratnost platinových kovů vyšší, než ve skutečnosti je, při přítomnosti alkalických kovů. Nižších návratností bylo dosaženo v případě přítomnosti iontů železa a olova.

Vzorky půd byly odebírány v termínu od 26. září 2016 do 7. listopadu 2016 na devíti vybraných lokalitách s týdenní pravidelností. Půda byla odebírána ze svrchní části půdy z několika míst. Po homogenizaci, sušení a přesítování byly vzorky rozloženy v lučavce královské, sorbován podle tabulky 14 na již připravených iontoměničích. Eluce byla jímána a následně byly vzorky měřeny pomocí ETA-AAS.

V průběhu sedmi týdnů kdy byly sledovány vybrané lokality, bylo zjištěno, že množství platiny v půdě se pohybuje rozmezí mezi $24,45$ až $206,9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ půdy. U palladia se toto rozmezí pohybovalo mezi $14,25$ až $149,8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Průměrně největší množství platiny bylo nalezeno v půdě u křižovatky ulic Opuštěná a Uhelná. Následována křižovatkami ulic Bubeníčková a Gajdošova a Jezuitská - Koliště. Nejvyšší průměrné hodnoty palladia byly zjištěny v půdě u křižovatky ulic Kounicova a Kotleářská, na druhém místě se umístila křižovatka ulic Opuštěná - Uhelná, o které se dá říci, že v tomto monitoringu dopadla nejhůře ze všech vybraných lokalit.

Vliv dálkového přenosu byl sledován u křižovatky ulic Pionýrská a Drobného. Půda byla odebírána opět ze svrchní části (do 5 cm) a to ve vzdálenostech 5 m, 10 m, 20 m a 50 m od kraje vozovky. Vliv dálkového přenosu obou kovů byl pozorovaný výjimečně ve vzdálenosti pěti metrů. Ve větších vzdálenostech buď nebyly nalezeny žádné kovy, nebo získaná hodnota byla menší, než je mez detekce.

Při sledování vlivu srážek na množství platinových kovů v půdách nebyl pozorován, žádný větší vliv srážek na množství kovů v půdách, protože týdenní srážky byly poměrně malé. Pro porovnání zjištěné týdenní srážky by odpovídali slabšímu hodinovému dešti.

Platinové kovy se nejčastěji uvolňují z automobilových katalyzátorů a do životního prostředí se dostávají s emisemi výfukových plynů. Při porovnání s roky minulými došlo na území města Brna k nárůstu množství těchto kovů v půdách, které jsou v blízkosti frekventovaných komunikací. Monitoring těchto kovů by měl pokračovat i nadále nejen kvůli tomu, že se jejich množství zvyšuje, ale i proto, že podle nejnovějších studií mohou tyto kovy představovat zvýšené riziko pro zdraví, než se donedávna předpokládalo.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] GREENWOOD, N. N. a A. EARNSHAW. *Chemie prvků*. 1. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.
- [2] WANG, Yajun a Xiaozheng LI. Health Risk of Platinum Group Elements from Automobile Catalysts. *Procedia Engineering* [online]. 2012, 45, 1004-1009 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.08.273. ISBN 10.1016/j.proeng.2012.08.273. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705812032857>
- [3] WISEMAN, Clare L. S. a Fathi ZEREINI. Airborne particulate matter, platinum group elements and human health: A review of recent evidence. *Science of the Total Environment* [online]. 2009, 407(8), 2493-2500 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.12.057. ISBN 10.1016/j.scitotenv.2008.12.057. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969709000138>
- [4] SIKOROVÁ, Lucie, Roman LIČBINSKÝ a Vladimír ADAMEC. Platinové kovy z automobilových katalyzátorů v životním prostředí. *Chemické listy* [online]. 2011, **105**, 361-366 [cit. 2016-11-17]. Dostupné z: http://chemicke-listy.cz/docs/full/2011_05_361-366.pdf
- [5] EK, Kristine H., Gregory M. MORRISON a Sebastien RAUCH. Environmental routes for platinum group elements to biological materials - a review. *Science of the Total Environment*. 2004, 334-335, 21-38. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.04.027. ISBN 10.1016/j.scitotenv.2004.04.027. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969704003511>
- [6] SOBROVA, Pavlina, Josef ZEHNALÉK, Vojtech ADAM, Miroslava BEKLOVA a Rene KIZEK. The effects on soil/water/plant/animal systems by platinum group elements. *Central European Journal of Chemistry* [online]. 2012, 10(5), 1369-1382 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.2478/s11532-012-0073-7. ISBN 10.2478/s11532-012-0073-7. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/chem.2012.10.issue-5/s11532-012-0073-7/s11532-012-0073-7.xml>
- [7] DAHLHEIMER, Susan R., Clive R. NEAL a Jeremy B. FEIN. Potential Mobilization of Platinum-Group Elements by Siderophores in Surface Environments. *Environ. Sci. Technol.* [online]. 2007, 41(3), 870-875 [cit. 2016-12-16]. DOI: 10.1021/es0614666. ISBN 10.1021/es0614666. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0614666>
- [8] PAN, Suhong, Gan ZHANG, Yali SUN a Paromita CHAKRABORTY. Accumulating characteristics of platinum group elements (PGE) in urban environments, China. *Science of the Total Environment* [online]. 2009, 407(14), 4248-4252 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.03.030. ISBN 10.1016/j.scitotenv.2009.03.030. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969709003349>

- [9] MIHALJEVIČ, Martin, Ivana GALUŠKOVÁ, Ladislav STRNAD a Vladimír MAJER. Distribution of platinum group elements in urban soils, comparison of historically different large cities Prague and Ostrava, Czech Republic. *Journal of Geochemical Exploration* [online]. 2013, 124, 212-217 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1016/j.gexplo.2012.10.008. ISBN 10.1016/j.gexplo.2012.10.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0375674212002087>
- [10] WICHMANN, Hubertus, George A.K. ANQUANDAH, Christiane SCHMIDT, Dieter ZACHMANN a Muefit A. BAHADIR. Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany. *Science of The Total Environment* [online]. 2007, 388(1-3), 121-127 [cit. 2016-11-29]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.07.064. ISBN 10.1016/j.scitotenv.2007.07.064. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969707007905>
- [11] LIU, Yuyan, Zucheng WANG, Lan ZHANG, Fangfang TIAN a Cheng LIU. Spatial and temporal distribution of platinum group elements (PGEs) in roadside soils from Shanghai and Urumqi, China. *Journal of Soils and Sediments* [online]. 2015, 15(9), 1947-1959 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1007/s11368-015-1129-z. ISBN 10.1007/s11368-015-1129-z. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11368-015-1129-z>
- [12] HOODA, P. S., A. MILLER a A. C. EDWARDS. The distribution of automobile catalysts-cast platinum, palladium and rhodium in soils adjacent to roads and their uptake by grass. *Science of the Total Environment* [online]. 2007, 384(1-3), 384-392 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.05.040. ISBN 10.1016/j.scitotenv.2007.05.040. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969707006390>
- [13] DVOŘÁK, R. *Stanovení obsahu platiny na území města Brna*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 44 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
- [14] PAVLÍČKOVÁ, I. *Stanovení platiny v půdách na území města Brna*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 46 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
- [15] JEŽEK, S. *Stanovení platinových kovů ve velkých městských aglomeracích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 79 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
- [16] TEUTSCH, Nadya, Yehudit HARLAVAN a Ludwik HALICZ. Levels and distribution of Platinum Group Metals (PGM) in Israel. In: *Geological Survey of Israel* [online]. Jerusalem, 2013 [cit. 2017-02-04]. Dostupné z: http://www.gsi.gov.il/_uploads/ftp/GsiReport/2013/Teutsch-Nadya-GSI-23-2013.pdf

- [17] FRITSCHKE, Johannes a Thomas MEISEL. Determination of anthropogenic input of Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt in soils along Austrian motorways by isotope dilution ICP-MS. *Science of the Total Environment* [online]. 2004, (325), 145-154 [cit. 2017-02-04]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2003.11.019. Dostupné z: http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/umweltthemen/gesundheit/Publikation_in_Sci.Tot._Env.pdf
- [18] WHITELEY, J. D a F MURRAY. Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia. *The Science of the Total Environment* [online]. 2003, 317(1-3), 121-135 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00359-0. ISBN 10.1016/S0048-9697(03)00359-0. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969703003590>
- [19] MORCELLI, C. P. R., A. M. G. FIGUEIREDO, J. E. S. SARKIS, J. ENZWEILER, M. KAKAZU a J. B. SIGOLO. PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from São Paulo, Brazil. *Science of The Total Environment* [online]. 2005, 345(1-3), 81-91 [cit. 2016-10-15]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.10.018. ISBN 10.1016/j.scitotenv.2004.10.018. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969704007284>
- [20] NOVÁK, J. P., L. BARTOVSKÁ, M. BUREŠ, et al. *Fyzikální chemie II*. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2001. ISBN 80-7080-436-X.
- [21] BLECHOVÁ, Iva. *Absolventi gymnázium Cheb: Rychlost chemické reakce a její ovlivnění* [online]. Cheb, 2007 [cit. 2016-12-18]. Dostupné z: <http://absolventi.gymcheb.cz/2008/ivblech/chemicka%20kinetika%202.html>
- [22] JAN, Z. a B. ŽDÁNSKÝ. *Automobily: Příslušenství*. 2. Brno: Avid, spol. s r.o., 2008. ISBN 978-80-87143-08-7.
- [23] Katalysator. *Motorrad Thunder* [online]. [cit. 2016-10-18]. Dostupné z: <http://motorradthunder.de/lexikon/lexikon.php?bs=K&lid=27>
- [24] PARASKEVAS, Michael S., Katerina PAPOUTSI a Maria OCHSENKÜHN-PETROPOULOU. A Novel Way of Sampling Particles Containing Platinum Group Elements from Automobile Catalysts. *Analytical Letters* [online]. 2012, 45(5-6), 539-550 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1080/00032719.2011.649459. ISBN 10.1080/00032719.2011.649459. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00032719.2011.649459>
- [25] ALONSO CASTILLO, Manuel L., Amparo GARCÍA DE TORRES, Elisa VEREDA ALONSO, Ma Teresa SILES CORDERO a José Manuel CANO PAVÓN. Multi-element determination of Pt, Pd and Ir traces in environmental samples by ICP-MS after pre-concentration. *Talanta* [online]. 2012, 99, 853-858 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1016/j.talanta.2012.07.042. ISBN 10.1016/j.talanta.2012.07.042. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914012006182>

- [26] GONZÁLEZ GARCÍA, M. M., F. SÁNCHEZ ROJAS, C. BOSCH OJEDA, A. GARCÍA DE TORRES a J. M. CANO PAVÓN. On-line ion-exchange preconcentration and determination of traces of platinum by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2003, 375(8), 1229-1233 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1007/s00216-002-1679-y. ISBN 10.1007/s00216-002-1679-y. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-002-1679-y>
- [27] Složení vozového parku v ČR. *Sdružení automobilového průmyslu* [online]. 2015 [cit. 2016-10-16]. Dostupné z: <http://www.autosap.cz/zakladni-prehledy-a-udaje/slozeni-vozoveho-parku-v-cr/#pololeti2015>
- [28] Přehled stavu vozového parku. *Svaz dovozců automobilů* [online]. 2016 [cit. 2016-10-16]. Dostupné z: <http://portal.sda-cia.cz/stat.php?p#rok=2016&mesic=6&kat=stav&vyb=&upr=&obd=m&jine=false&lang=CZ&str=vpp>
- [29] TUNKL, P. Složení vozového parku osobních automobilů v ČR k 31. 12. 2015. In: *Svaz dovozců automobilů* [online]. Praha, 2016 [cit. 2016-10-16]. Dostupné z: http://portal.sda-cia.cz/clanky/download/2016_03_Tiskovka_k_voz._parku_2015.pdf
- [30] POPL, M. a J. FÄHNRIK. *Analytická chemie životního prostředí*. 3. přeprac. vyd. Praha: VŠCHT Praha, 1995. ISBN 80-7080-238-3.
- [31] KALBITZ, Karsten, David SCHWESIG a Wenxia WANG. Effects of platinum from vehicle exhaust catalyst on carbon and nitrogen mineralization in soils. *Science of The Total Environment* [online]. 2008, 405(1-3), 239-245 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2008.06.044. ISBN 10.1016/j.scitotenv.2008.06.044. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004896970800689X>
- [32] JHA, Manis Kumar, Jae-chun LEE, Min-seuk KIM, Jinki JEONG, Byung-Su KIM a Vinay KUMAR. Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review. *Hydrometallurgy* [online]. 2013, 133, 23-32 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.11.012. ISBN 10.1016/j.hydromet.2012.11.012. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X12002526>
- [33] KIZILASLAN, E., S. AKTAS a M. K. SESEN. Towards environmentally safe recovery of platinum from scrap automotive catalytic converters. *Turkish J. Eng. Env. Sci.* [online]. 2009, 33, 83-90 [cit. 2016-12-24]. DOI: 10.3906/muh-0901-10. Dostupné z: journals.tubitak.gov.tr/engineering/issues/muh-09-33-2/muh-33-2-1-0901-10.pdf
- [34] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 3. dopl. vyd. Ostrava: Pavko, 2016. ISBN 978-80-86369-22-8.

- [35] NIKOLOSKI, Aleksandar N. a Kwang-Loon ANG. Review of the Application of Ion Exchange Resins for the Recovery of Platinum-Group Metals From Hydrochloric Acid Solutions. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* [online]. 2014, 35(6), 369-389 [cit. 2016-11-18]. DOI: 10.1080/08827508.2013.764875. ISBN 10.1080/08827508.2013.764875. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/08827508.2013.764875>
- [36] SUN, P. P., J. Y. LEE a M. S. LEE. Separation of platinum(IV) and rhodium(III) from acidic chloride solution by ion exchange with anion resins. *Hydrometallurgy* [online]. 2012, 113-114, 200-204 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.12.009. ISBN 10.1016/j.hydromet.2011.12.009. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X11002623>
- [37] Bezpečnostní list: AG[®] 1-X2 Resin, Chloride Form. In: *Bio-Rad* [online]. Praha: Bio-Rad, 2015 [cit. 2016-11-18]. Dostupné z: http://www.bio-rad.com/webroot/web/pdf/WWMSDS/LSGC/CZ/CZ_TS_1401241.pdf
- [38] Bezpečnostní list: AG[®] 1-X8 Resin, Chloride Form. In: *Bio-Rad* [online]. Bio-Rad, 2011 [cit. 2016-11-18]. Dostupné z: http://www.bio-rad.com/webroot/web/pdf/WWMSDS/LSGC/CZE/CZE_ENG_1401431.pdf
- [39] Bezpečnostní list: AG[®] MP-1 Resin. In: *Bio-Rad* [online]. Praha: Bio-Rad, 2015 [cit. 2016-11-18]. Dostupné z: http://www.bio-rad.com/webroot/web/pdf/WWMSDS/LSGC/CZ/CZ_TS_1411853.pdf
- [40] NIKOLOSKI, Aleksandar N., Kwang-Loon ANG a Dan LI. Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins. *Hydrometallurgy* [online]. 2015, 152, 20-32 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.12.006. ISBN 10.1016/j.hydromet.2014.12.006. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X14002783>
- [41] KOVACHEVA, Petya a Romyana DJINGOVA. Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2002, 464(1), 7-13 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)00428-2. ISBN 10.1016/S0003-2670(02)00428-2. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267002004282>
- [42] GAITA, R a S. J. AL-BAZI. An ion-exchange method for selective separation of palladium, platinum and rhodium from solutions obtained by leaching automotive catalytic converters. *Talanta* [online]. 1994, 42(2), 249-255 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1016/0039-9140(94)00246-O. ISBN 10.1016/0039-9140(94)00246-O. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/003991409400246O>

- [43] MARTOS, N. Ramos, P. Cañada RUDNER, A. García DE TORRES a J. M. Cano PAVÓN. Development of an FI-ICP Method for On-Line Preconcentration and Determination of Platinum: revue littéraire mensuelle. *Microchimica Acta* [online]. 2004, 148(1), 35-42 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1007/s00604-004-0256-9. ISBN 10.1007/s00604-004-0256-9. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00604-004-0256-9>
- [44] JARVIS, Ian, Marina M. TOTLAND a Kym E. JARVIS. Determination of the platinum-group elements in geological materials by ICP-MS using microwave digestion, alkali fusion and cation-exchange chromatography. *Chemical Geology* [online]. 1997, 143(1-2), 27-42 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1016/S0009-2541(97)00098-3. ISBN 10.1016/S0009-2541(97)00098-3. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009254197000983>
- [45] Bezpečnostní list: AG® 50W-X8 Resin, CationForm. In: Bio-Rad [online]. Praha: Bio-Rad, 2015 [cit. 2016-11-23]. Dostupné z: http://www.bio-rad.com/webroot/web/pdf/WWMSDS/LSGC/CZ/CZ_TS_1421431.pdf
- [46] WHITELEY, J. D. a F. MURRAY. Autocatalyst-derived platinum, palladium and rhodium (PGE) in infiltration basin and wetland sediments receiving urban runoff. *Science of the Total Environment* [online]. 2004, 341(1-3), 199-209 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.09.030. ISBN 10.1016/j.scitotenv.2004.09.030. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969704006710>
- [47] SPADA, Nicholas, Ayse BOZLAKER a Shankararaman CHELLAM. Multi-elemental characterization of tunnel and road dusts in Houston, Texas using dynamic reaction cell-quadrupole-inductively coupled plasma–mass spectrometry: Evidence for the release of platinum group and anthropogenic metals from motor vehicles. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2012, 735, 1-8 [cit. 2016-11-17]. DOI: 10.1016/j.aca.2012.05.026. ISBN 10.1016/j.aca.2012.05.026. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267012007647>
- [48] JARVIS, Ian, Marina M. TOTLAND a Kym E. JARVIS. Assessment of Dowex 1-X8-based Anion-exchange Procedures for the Separation and Determination of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium, Platinum and Gold in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *The Analyst* [online]. 1997, 122, 19-26 [cit. 2017-02-05]. DOI: 10.1039/A606169I. ISBN 10.1039/a606169i. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=a606169i>
- [49] DYOSI, Z., R. I. MCCRINDLE, T. WONDIMU, B. M. BOTHA a P. P. NDIBEWU. The Use of Dowex-M43 Ion-exchange Resin in the Determination of Pt and Pd in Converter Matte by ICP-OES. *South African Journal of Chemistry* [online]. 2009, 62, 5-8 [cit. 2017-02-05]. Dostupné z: <http://www.ajol.info/index.php/sajc/article/view/123141>
- [50] ČERNOHORSKÝ, T. a P. JANDERA. *Atomová spektroskopie*. 1. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1997. ISBN 80-7194-114-X.

- [51] NĚMCOVÁ, I., L. ČERMÁKOVÁ a P. RYCHLOVSKÝ. *Spektrometrické analytické metody I. 2.* vyd. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0776-X.
- [52] Elektrotermická atomizace v AAS. In: *Přírodovědecká fakulta: Univerzita Karlova* [online]. Praha, 2006 [cit. 2016-11-06]. Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/etaaas.pdf>
- [53] REICHL, J. a M. VŠETIČKA. Fotonásobič. In: *Encyklopedie fyziky* [online]. 2008 [cit. 2016-11-06]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/747-fotonasobic>
- [54] ŠTULÍK, Karel a kolektiv. *Analytické separační metody. 1.* Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-0852-9.
- [55] THOMAS, Robert. *Practical Guide to ICP-MS. 1.* United States of America: Marcel Dekker, 2004. ISBN 0-8247-5319-4.
- [56] OPEKAR, František, Ivan JELÍNEK, Petr RYCHLOVSKÝ a Zbyněk PLZÁK. *Základní analytická chemie. 1.* Praha: Karolinum, 2003. ISBN 80-246-0553-8.
- [57] Styrene-divinylbenzene Copolymer. *SIGMA-ALDRICH* [online]. Darmstadt, Německo [cit. 2017-03-19]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/supelco/13390?lang=en&ion=CZ>
- [58] Dowex[®] 1-X8 chloride form: chloride form, strongly basic, 200-400 mesh. *SIGMA-ALDRICH* [online]. Darmstadt, Německo [cit. 2017-03-1]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/44340?lang=en®ion=CZ>
- [59] Particle Size Conversion Table. *SIGMA-ALDRICH* [online]. Darmstadt, Německo [cit. 2017-03-1]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/stockroom-reagents/learning-center/technical-library/particle-size-conversion.html>
- [60] Dowex[®] 1X8 chloride form: chloride form, 50-100 mesh. *SIGMA-ALDRICH* [online]. Darmstadt, Německo [cit. 2017-03-1]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/217417?lang=en®ion=CZ>
- [61] DOWEX[®] 1X8 (50-100 mesh). *SERVA* [online]. Heidelberg, Německo [cit. 2017-03-1]. Dostupné z: http://www.serva.de/enDE/ProductDetails/2262_41090_DOWEX_reg_1X8_50_100_mesh_pract_0_0.html
- [62] Dowex[®] 50WX8 hydrogen form: hydrogen form, 50-100 mesh. *SIGMA-ALDRICH* [online]. Darmstadt, Německo [cit. 2017-03-1]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/217492?lang=en®ion=CZ>
- [63] ŽAJGLOVÁ, H. Aplikace prekoncentračních/separačních technik pro stanovení platiny v životním prostředí atomovou spektrometrií. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 65 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

- [64] HAJDOVÁ, J. Stanovení palladia metodou ET-AAS po předchozí prekoncentraci na pevných sorbentech. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 84 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
- [65] ČHMÚ HPPS - Aktuální informace hydrologické předpovědní služby. Český hydrometeorologický ústav [online]. Praha, 2016 [cit. 2017-01-14]. Dostupné z: http://hydro.chmi.cz/hpps/hpps_act_rain.php?day_offset=0&fpob=&fucpov=&fkraj=15679

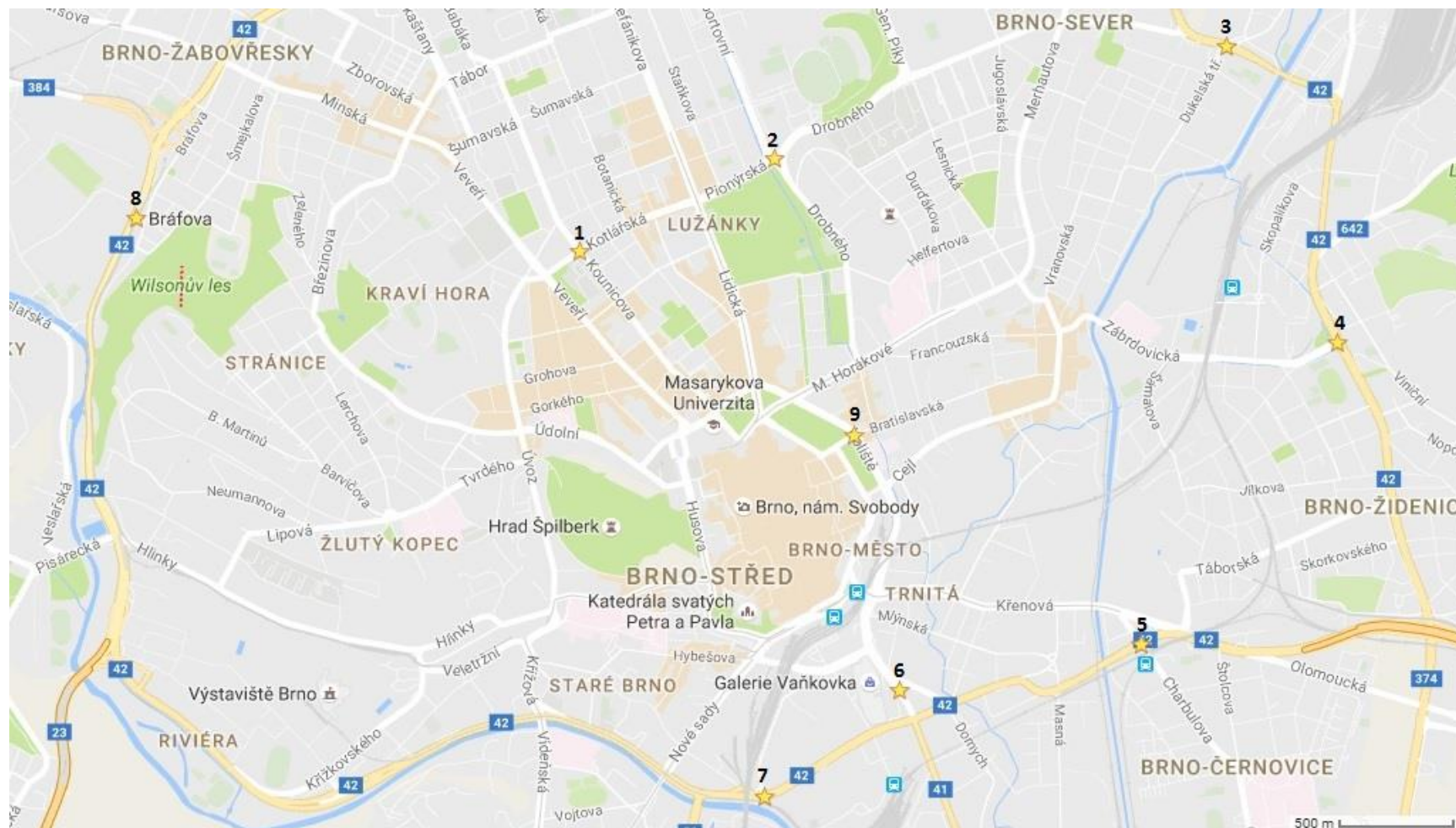
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AAS	Atomic Absorption Spectrometer; atomová absorpční spektrometrie
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization; chemická ionizace za atmosférického tlaku
APPI	Atmospheric Pressure Photoionization; fotoionizace za atmosférického tlaku
CI	Chemical Ionization; chemická ionizace
CRM	certifikovaný referenční materiál
ČR	Česká republika
DNA	Deoxyribonucleic acid; kyselina deoxyribonukleová
EDL	Electrodeless Discharge Lamp; bezelektrodová výbojka
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid; kyselina ethylendiamintetraoctová
EI	Electron Ionization; elektronová ionizace
ESI	Electrospray Ionization; ionizace pomocí elektrospreje
ETA-AAS	Electro Thermal Atomisation - Atomic Absorption Spectrometer; elektrotermická atomizace atomové absorpční spektrometrie
F-AAS	Flame - Atomic Absorption Spectrometer; plamenová atomová absorpční spektrometrie
GPS	Global Positioning System; celosvětový systém na určení polohy
HG-AAS	Hydride Generation - Atomic Absorption Spectrometer; atomová absorpční spektrometrie s generovanými hydridy
HLC	Hollow Cathode Lamp; výbojka s dutou katodou
IARC	International Agency for Research on Cancer; mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma - Atomic Emissions Spectrometer; atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscometer; hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emissions Spectrometer; optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

LOQ	Limit of Quantitation; limit kvantifikace
MALDI	Matrix-Assisted Laser desorption/ionization; laserová desorpce/ionizace za pomoci matrice
OA	osobní automobil
PGE	Platinum Groupe Elements; skupina platinových kovů
PSTH	[1,5-bis(2-pyridyl)-3-sulfofenylmethylen]thiocarbonohydrazid
PSTH-cpg	[1,5-bis(2-pyridyl)-3-sulfofenylmethylen]thiocarbonohydrazid imobilizovaný na aminopropylové póry skla
SPE	Solid Phase Extraction; extrakce tuhou fází
SPME	Solid Phase MicroExtraction; mikroextrakce na tuhé fázi

8 PŘÍLOHY

8.1 Grafické znázornění odběrových míst



Obrázek 17: Vyznačení odběrových míst na mapě města Brna.

8.2 Přepočtová tabulka

Tabulka 19: Tabulka pro převedení jednotky mesh na jiné jednotky.

mesh	inch	mm	μm
4	0,1870	4,760	4760
5	0,1570	4,000	4000
6	0,1320	3,360	3360
7	0,1110	2,830	2830
8	0,0937	2,380	2380
10	0,0787	2,000	2000
12	0,0661	1,680	1680
14	0,0555	1,410	1410
16	0,0469	1,190	1190
18	0,0394	1,000	1000
20	0,0331	0,841	841
25	0,0278	0,707	707
30	0,0234	0,595	595
35	0,0197	0,500	500
40	0,0165	0,420	420

mesh	inch	mm	μm
45	0,0139	0,354	354
50	0,0117	0,297	297
60	0,0098	0,250	250
70	0,0083	0,210	210
80	0,0070	0,177	177
100	0,0059	0,149	149
120	0,0049	0,125	125
140	0,0041	0,105	105
170	0,0035	0,088	88
200	0,0029	0,074	74
230	0,0025	0,063	63
270	0,0021	0,053	53
325	0,0017	0,044	44
400	0,0015	0,037	37

8.3 Naměřené hodnoty v půdách

Tabulka 20: Naměřené hodnoty Pt a Pd v půdě na křižovatce na křižovatce ulic Kounicova a Kotlářská.

datum odběru	koncentrace platiny [ng·g⁻¹]	koncentrace palladia [ng·g⁻¹]
26. 9. 2016	24,45	142,8
3. 10. 2016	79,85	137,6
10. 10. 2016	137,1	119,3
17. 10. 2016	151,5	81,36
24. 10. 2016	165,9	43,46
31. 10. 2016	206,9	31,25
7. 11. 2016	150,1	112,6
průměr	130,8	95,46

Tabulka 21: Naměřené hodnoty Pt a Pd v půdě na křižovatce ulic Pionýrská a Drobného.

datum odběru	koncentrace platiny [ng·g⁻¹]	koncentrace palladia [ng·g⁻¹]
26. 9. 2016	37,10	59,03
3. 10. 2016	75,46	30,28
10. 10. 2016	149,3	32,54
17. 10. 2016	166,6	59,02
24. 10. 2016	183,8	85,50
31. 10. 2016	186,1	25,11
7. 11. 2016	158,2	20,51
průměr	136,6	44,57

Tabulka 22: Naměřené hodnoty Pt a Pd v půdě na křižovatce ulic Provazníková a Dukelská třída.

datum odběru	koncentrace platiny [ng·g⁻¹]	koncentrace palladia [ng·g⁻¹]
26. 9. 2016	57,99	30,21
3. 10. 2016	155,0	29,50
10. 10. 2016	85,38	76,47
17. 10. 2016	83,30	55,56
24. 10. 2016	81,22	34,64
31. 10. 2016	106,5	34,00
7. 11. 2016	131,8	33,36
průměr	100,2	41,96

Tabulka 23: Naměřené hodnoty Pt a Pd v půdě na křižovatce ulic Bubeníčková a Gajdošova.

datum odběru	koncentrace platiny [ng·g⁻¹]	koncentrace palladia [ng·g⁻¹]
26. 9. 2016	70,00	22,54
3. 10. 2016	153,3	15,17
10. 10. 2016	136,8	41,45
17. 10. 2016	144,3	41,63
24. 10. 2016	151,7	41,81
31. 10. 2016	202,7	36,31
7. 11. 2016	138,4	27,03
průměr	142,5	32,28

Tabulka 24: Naměřené hodnoty Pt a Pd v půdě na křižovatce ulic Hladká a Charbulova.

datum odběru	koncentrace platiny [ng·g⁻¹]	koncentrace palladia [ng·g⁻¹]
26. 9. 2016	35,45	26,36
3. 10. 2016	161,6	51,33
10. 10. 2016	75,33	51,58
17. 10. 2016	124,0	36,86
24. 10. 2016	172,7	22,14
31. 10. 2016	151,5	47,67
7. 11. 2016	148,4	29,50
průměr	124,1	37,92

Tabulka 25: Naměřené hodnoty Pt a Pd v půdě na křižovatce ulic Dorných a Plotní.

datum odběru	koncentrace platiny [ng·g⁻¹]	koncentrace palladia [ng·g⁻¹]
26. 9. 2016	84,5	35,95
3. 10. 2016	159,2	14,25
10. 10. 2016	146,0	71,75
17. 10. 2016	124,4	54,25
24. 10. 2016	102,9	36,75
31. 10. 2016	173,9	31,20
7. 11. 2016	135,9	31,78
průměr	132,4	39,42

Tabulka 26: Naměřené hodnoty Pt a Pd v půdě na křižovatce ulic Opuštěná a Uhelná.

datum odběru	koncentrace platiny [ng·g⁻¹]	koncentrace palladia [ng·g⁻¹]
26. 9. 2016	36,84	39,24
3. 10. 2016	179,7	122,5
10. 10. 2016	121,4	44,60
17. 10. 2016	149,3	97,19
24. 10. 2016	177,2	149,8
31. 10. 2016	199,9	41,30
7. 11. 2016	161,5	41,39
průměr	146,6	76,57

Tabulka 27: Naměřené hodnoty Pt a Pd v půdě na ulici Žabovřeské.

datum odběru	koncentrace platiny [ng·g⁻¹]	koncentrace palladia [ng·g⁻¹]
26. 9. 2016	53,86	89,90
3. 10. 2016	145,5	36,90
10. 10. 2016	123,3	69,01
17. 10. 2016	140,2	57,96
24. 10. 2016	157,1	46,91
31. 10. 2016	175,9	30,09
7. 11. 2016	175,8	29,56
průměr	138,8	51,48

Tabulka 28: Naměřené hodnoty Pt a Pd v půdě na křižovatce ulic Jezuitská a Koliště.

datum odběru	koncentrace platiny [ng·g⁻¹]	koncentrace palladia [ng·g⁻¹]
26. 9. 2016	136,3	35,84
3. 10. 2016	153,6	26,60
10. 10. 2016	111,3	22,57
17. 10. 2016	138,6	31,59
24. 10. 2016	165,9	40,62
31. 10. 2016	122,0	20,54
7. 11. 2016	165,1	34,07
průměr	141,8	30,26