

## **Kadmium a jeho sloučeniny (jako Cd)**

Průměrný obsah Cd v zemské kůře je 0,2 mg/kg, jeho obsah v horninách bazických je o něco vyšší než v horninách kyselých 0,10 a 0,9 mg/kg. Nejvíce Cd je obsaženo v jílech a břidlicích (0,8 mg/kg). Pohyb kadmia v půdním profilu ovlivňuje celá řada faktorů, především pH, oxidačně-redukční potenciál, koncentrace chloridů v půdním roztoku, množství a charakter jílových minerálů v půdě, množství a složení humusu, oxidy železa a manganu. V půdách se kadmium vyskytuje v různých formách. Značná část kadmia je v kontaminovaných půdách zastoupena ve výměnné formě, u nekontaminovaných půd převládá forma vázána na oxidy Fe a Mn. Kadmium je v alkalických půdách značně imobilní. Naopak při pH < 5 je Cd mobilnější než zinek. Vysoká mobilita Cd souvisí také s koncentrací chloridů v půdním roztoku. S fulvokyselinami tvoří rozpustné cheláty. Mobilita Cd je v půdách určována poměrem huminových kyselin a fulvokyselin. Převládají-li v půdě oxidační podmínky, má kadmium tendenci tvořit málo pohyblivé sloučeniny.

### **Extrakční metody**

#### **Standardizované metody extrakce/rozkladu**

- **ISO 11466:1995** Soil quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia
- **ISO 14869 – 1:2001** Dissolution for the determination of total element content – Part 1: Dissolution with hydrofluoric acid and perchloric acid. *Potvrzená standardizovaná evropská metodika.*
- **ISO 14869 – 2:2002** Dissolution for the determination of total element content – Part 2: Dissolution by alkaline fusion. *Potvrzená standardizovaná evropská metodika.*
- **ISO 14870:2001** Soil quality – Extraction of total element content by buffered DTPA solution. *Potvrzená standardizovaná evropská metodika.*
- **ISO 19730:2008** Soil quality – Extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution. *Potvrzená standardizovaná evropská metodika.*
- **ISO/CD 12940** Microwave assisted extraction of aqua regia soluble fraction for the determination of trace and major elements. *Zahájeno zpracování metodiky v EU.*
- **EN 13346:2000** Characterisation of sludges – Determination of trace elements and phosphorus – aqua regia extraction methods

#### **ISO 11466:1995 Soil quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia**

Specifikuje metodu pro extrakci vzorků půd nebo podobných materiálů, které obsahují < 20 % organického uhlíku. Materiály s obsahem TOC > 20 % vyžadují rozklad s následným přidáním HNO<sub>3</sub>. Výsledkem postupu je příprava roztoku pro určení obsahu stopových prvků vhodnou analytickou instrumentální technikou – atomová absorpční spektrometrie (AAS).

#### **ISO 14869 – 2:2002 Dissolution for the determination of total element content – Part 2: Dissolution by alkaline fusion**

Metoda zaměřená na rozklad vzorků alkalickým tavením. Používá se pro stanovení celkového obsahu v půdách pro tyto prvky: Na, K, Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, Al, Si. Přehled prvků není vyčerpávající, postup může být použit i pro ostatní prvky za následujících podmínek:

- Netěkají při tavení
- $w > (3d \cdot V/m)$

kde

w = obsah prvku vyjádřený v mg/kg, d = detekční limit v mg/l pro prvek a uvažovanou analytickou metodu stanovení, V = objem finálního roztoku s rozpuštěným prvkem (v litrech),

M = hmotnost analyzovaného vzorku (kg)

Podmínkou použití metody je, že obsah prvků není ovlivňován vysokou koncentrací solí v roztoku určeném k analýze. Tavení používané v této metodě je vhodné pro široký rozsah materiálů, mezi které lze zařadit i půdní vzorky.

### **ISO 19730:2008 Soil quality – Extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution**

Popisuje metodu extrakce stopových prvků z půd použitím roztoku 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

### **U.S. EPA 6010 Trace elements in solution by ICP AES. Official Name: Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy (ICP – AES)**

Vzorky po odběru je vhodné umístit do borosilikátového skla nebo polyethylenu, polypropylenu či teflonu a zalít směsí 1:1 kyselina dusičná:voda nebo směsí 1:1 kyselina chlorovodíková:voda. Takto upravené vzorky lze skladovat maximálně 6 měsíců. Pro analýzu je nutné mít alespoň 2 g vzorku. Vzorek půdy se umístí do konické baňky a přidá se 10 ml směsi 1:1 kyseliny dusičné, promíchá se a přikryje se hodinovým sklem. Vzorek se refluxuje 10 – 15 min. bez vaření, ochladí se a přidá se 5 ml koncentrované kyseliny dusičné a refluxuje se dalších 30 min. Poslední krok se opakuje, a pak se roztok odpaří vařením na objem 5 ml. Poté se vzorek ochladí a přidají se 2 ml vody a 3 ml 30% peroxidu vodíku v 1 ml alikvotech, vzorek se zahřívá během přidávků, dokud neustane šumění. Ke vzorku přidá 5 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a 10 ml vody a baňka se vloží na vařič (varnou desku) a zahřívá se dalších 15 min. Vzorek po ochlazení se zředí na objem 100 ml a centrifuguje se nebo filtruje. Čirý (vyjasněný) extrakt se poté použije pro analýzu na ICP – AES.

### **U.S. EPA method 3050 B Acid digestion of sediments, sludges and soils**

Metoda zahrnuje 2 postupy rozkladu vzorků. Jeden postup je určen pro FLAA nebo ICP – AES a druhý postup pro použití grafitové pece GFAA nebo ICP – MS. Metody se vzájemně liší použitím HCl. Pro ICP – AES a FLAA je při rozkladu přidávána HCl. Tento typ rozkladu neumožňuje tzv. „celkový rozklad vzorku“, při digesci v kyselém prostředí nedochází k rozpouštění silikátů, křemene a některých oxidů, ale postup zahrnuje environmentálně významný podíl stopových prvků. FLA/ICP – AES umožňuje stanovit v extraktu následující prvky: Al, Sb, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, V, Mg, Mn, Mo, Ni, K, Ag, Na, Tl, V, Zn. Metoda GFAA/ICP – MS umožňuje stanovit As, Be, Cd, Cr, Co, Fe, Pb, Mo, Se a Tl. 1 – 2 g vzorku se rozkládají ve směsi HNO<sub>3</sub> a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pro rozklad ICP – AES/FAA je po rozkladu přidávána HCl, vzorek je refluxován. Po ukončení rozkladu je vzorek zfiltrován a filtrát promýván, nejprve horkou HCl a následně horkou vodou. Filtrát je doplněn na konečný objem 100 ml.

### **U.S. EPA method 3051:1994 Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils**

Postup je vhodný pro mikrovlnný rozklad/extrakci v kyselinách pro kaly, sedimenty, půdy a oleje u následujících prvků: Al, Sb, As, B, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, Se, Ag, Na, Sr, V a Zn. Reprezentativní vzorek o hmotnosti 0,5g je extrahován v 10 ml konc. HNO<sub>3</sub> po dobu 10 minut při teplotě 175 °C, výkon mikrovlnného zařízení 574 W. Vzorek s kyselinou se vloží do nádoby z fluorokarbonu, nádobka se zašroubuje a zahřívá se v mikrovlnné peci. Po ochlazení se obsah nádoby zfiltruje nebo centrifuguje. Roztok se doplní na požadovaný objem a analyzuje se vhodnou analytickou technickou (FAAS, GFAAS, ICP – AES). Rozklad v HNO<sub>3</sub> poskytuje informace o celkovém obsahu prvků „v kyselém extraktu“, v tomto případě rozkladu nejsou rozloženy silikáty, křemen a některé oxidy železa, které mohou vázat sledované prvky.

### **U.S. EPA method 3051A:1994 Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils**

Postup metody je shodný s metodou 3051 s tím, že se může používat rozklad/extrakce ve směsi kyselin: HNO<sub>3</sub> a HCl. Přídavek HCl je nutný při stanovení Cr. HCl může ovlivnit mez detekce u

některých prvků. 5 g vzorku se rozkládá ve směsi kyselin (9 ml konc. HNO<sub>3</sub> a 3 ml konc. HCl) po dobu 10 minut v mikrovlnném zařízení. Postup je stejný jako v případě metody 3051.

#### **U.S. EPA method 3052:1994** Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices

Jedná se o **celkový rozklad**, který se používá při analýze popílků, půd, sedimentů a kalů. Metoda je vhodná pro stanovení následujících prvků: Al, Sb, As, B, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, Se, Ag, Na, Sr, V a Zn. Rozložený vzorek může být analyzován FLAA, CVAA, GFAA, ICP – AES, ICP – MS. Celkový rozklad silikátů je umožněn přidávkem HF. K 0,5 g vzorku se přidá 9 ml HNO<sub>3</sub> a 3 ml HF, vzorek se zahřívá v mikrovlnném zařízení při teplotě 180 °C ± 5 °C po dobu 15 minut. Alternativně se může přidávat HCl a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Po ochlazení a filtraci je vzorek doplněn na požadovaný objem a analyzován.

### **Nestandardizované metody extrakce/rozkladu**

Nejčastěji se kadmium extrahuje mikrovlnnou digescí, a to směsí kyselin např. HNO<sub>3</sub>/HF (Falcina et al., 2000), HClO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> (Melaku et al., 2003), HF/HNO<sub>3</sub>/HCl (Bettinelli et al., 2000), HNO<sub>3</sub>/HCl a HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Sandroni et al., 2003). Pro analýzu pomocí AAS je nutná kompletní digesce vzorku.

### **Metody stanovení**

Mezi nejdůležitější metody pro stanovení kadmia patří ICP – OES (Optická emisní spektrometrie s induktivně vázaným plasmatem neboli také ICP – AES) a atomová absorpční spektrometrie (AAS) buď plamenová (FAAS) nebo elektrotermální (GFAAS, ETAAS). Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je citlivější (Lambkin et al., 2000) než ICP – OES (ICP – AES). ICP – AES poskytuje tři linie pro stanovení kadmia – 226,02 nm (zde interferuje železo), 214,438 nm (interference hliníku) a 228,802 nm (zde se vyskytují spektrální interference a interference arsenu. Interference arsenu jsou závislé na poměru As/Cd, interference nejsou signifikantní, pokud poměr Cd/As > 0,5 nebo As < 50 µg/l (P < 0,005)). Spektrální interference mohou být korigovány za použití vhodných softwarů (Perkin-Elmer, 1994), jako jsou Multi – Component Spectral Fitting (MSF) a Inter – Element Correction (IEC), nespektrální interference se omezují vhodnou úpravou matrice vzorku. MSF vyžaduje použití spektrálního skenování a zvyšuje čas analýzy (faktor 2). Před vlastní analýzou musí být stanoven signál železa při 226,502 nm za použití standardu (má přibližnou koncentraci železa, která je očekávaná u vzorku). Z tohoto korekčního faktoru je vypočtena opravená vlnová délka pro kadmium, tj. 226,502 nm. Stanovení kadmia pomocí FAAS není doprovázeno interferencemi arsenu a železa, GFAAS nemá interference, pokud vzorek obsahuje méně než 10 mg/l arsenu.

Elektrochemické metody (především volumetrie) využívají rtuťovou kapkovou elektrodu (MFE), předpokladem pro analýzu kovů je jejich schopnost vytvářet amalgám. Některé kovy jako jsou např. kobalt a nikl nevytváří amalgám, popřípadě intermetalické formy kovů reagují ireverzibilně. Tato problematika se řeší buď použitím jiné techniky, nebo se přidávají komplexační agenty, např. dimethylglyoxim (DMG). Komplexační agenty vytvářejí komplex se stanovovaným kovem, který se akumuluje na povrchu elektrody (obvykle rtuťová elektroda), a poté je voltametriky nebo chronopotenciometriky stanovena jeho koncentrace.

## **Standardizované metody**

**ČSN EN 15390** prosinec 2007: Charakterizace odpadů a půd – Stanovení elementárního složení metodou rentgenové fluorescence

Tato evropská norma určuje postup pro kvantitativní stanovení koncentrací hlavních a stopových prvků v homogenních pevných odpadech, půdách a půdě podobných materiálech energiově disperzní rentgenovou fluorescenční spektrometrií (EDXRF) nebo vlnově disperzní rentgenovou fluorescenční spektrometrií (WDXRF) s použitím kalibračních standardů s odpovídajícími maticemi. Tato evropská norma se může použít pro následující prvky: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, Ta, W, Hg, Tl, Pb, Bi, Th a U. V závislosti na prvku a použitém přístroji se mohou stanovit koncentrace mezi přibližně 0,0001 % a 100 %. Rentgenová fluorescenční spektrometrie je rychlá a spolehlivá metoda pro kvantitativní analýzu celkového obsahu určitých prvků v různých maticích. Kvalita získaných výsledků je velmi závislá na typu použitého přístroje, např. bench top nebo vysoké výkonnosti energiově disperzních nebo vlnově disperzních přístrojů. Při výběru speciálního přístroje se má vzít v úvahu několik faktorů, jako jsou analyzované matrice, stanovované prvky, požadované meze detekce a čas měření. Kvalita výsledku závisí na stanovovaném prvku a na prostředí matrice. Vzhledem k širokému rozsahu složení matic a nedostatku vhodných referenčních materiálů v případě nehomogenních matic jako jsou odpady, je obtížné všeobecně provést kalibraci s odpovídajícími maticemi referenčních materiálů.

**ISO 11047:** 1998 Soil quality – Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc. Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods. Zavedená standardizovaná metoda.

**ISO 22036:2008** Soil quality – Determination of trace elements in extracts of soil by inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry (ICP – AES)

Metoda popisuje stanovení stopových prvků pro rozkladu nebo extrakci půd metodou ICP – AES pro 34 prvků. Metoda je použitelná pro extrakty získané použitím lučavky královské podle metodiky ISO 11466, nebo pomocí DTPA (kyseliny diethylenetriamin pentaoctové) nebo po celkovém rozkladu v kyselinách podle metody ISO 14869 – 1 nebo alkalickým tavením ISO 14869 – 2.

**U.S. EPA Method 6020:1994** Inductively coupled plasma – mass spectrometry

Stanovení stopových prvků ve vodách, extraktech odpadů a po rozkladu vzorků. Metoda umožňuje stanovení obsahu prvků, který je vyloužitelný v kyselém prostředí, případně mohou být analyzovány celkové obsahy prvků při použití metody extrakce 3051. Metoda je vhodná pro stanovení 66 prvků.

**U.S. EPA 7131 Stanovení Cd pomocí atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ETA – AAS).** Zrušeno a nahrazeno v roce 2008 **U.S. EPA 7010:2008** Graphite Furnace Atomic Absorption (GFAA)

Technika je vhodná pro stanovení obsahu kadmia v půdách, odpadech, sedimentech, čistírenských kalech, odpadních, pitných a podzemních vodách. Vzorky před analýzou musí být upravovány digescí. Alikvot vzorku je zaveden do grafitové spalovací komory, kde je pomalu odpařen, spálen a atomizován. Během stanovení je vyžadována oprava hodnot pozadí. Instrumentace – atomový absorpční spektrometr s kadmiovou výbojkou s dutou katodou nebo s bez elektrodovou výbojkou. Rozsah metody 0,5 – 10 µg/l, mez detekce 0,1 µg/l.

**U.S. EPA 7130 Stanovení Cd metodou AAS, přímý nástřik. Zrušeno a nahrazeno v roce 2008 U.S. EPA 7000B** Flame Atomic Absorption Spectrophotometry

Metodika je aplikovatelná pro stanovení mědi v půdách, kalech, sedimentech, průmyslových odpadech, v odpadech a ve vzorcích vod. Vzorky před stanovením vyžadují digesci. V technice interferuje matrice vzorku – objevují se chemické interference, které se musí řešit modifikací matrice.

Během analytického stanovení mědi je vyžadována přítomnost korekčního systému. Rozsah metody 5 – 100 µg/l, mez detekce 1 µg/l. Úprava vzorků pro stanovení je dána metodou U.S. EPA 6010.

**U.S. EPA method 200.8** Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma – mass spectrometry.

Metoda je používána pro stanovení prvků ve vodách, sedimentech a půdách. U vzorku půd se vyžaduje nejprve extrakce ve směsi kyselin HNO<sub>3</sub> a HCl, centrifugace a následné stanovení metodou ICP/MS.

## *Nestandardizované metody*

### **Metody atomové absorpce**

#### **Stanovení kadmia pomocí ICP – OES (ICP – AES, atomová emisní spektrometrie s induktivně vázanou plasmou) podle Melaku et al., 2005.**

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) a optická emisní spektrometrie s induktivně vázanou plasmou patří mezi nejobvyklejší techniky analýzy Cd, ale i dalších těžkých kovů. ICP – MS (hmotnostní spektrometrie s induktivně vázanou plasmou) je užitečnou technikou pro stopovou analýzu půd vzhledem ke svému multi prvkovému charakteru, dobré detekci a malé spotřebě vzorku. Pro úpravu pevných vzorků je v současné době využívána mikrovlnná digesce. Mikrovlnná digesce redukuje časovou náročnost přípravy vzorku, redukuje riziko kontaminace vzorku, snižuje spotřebu rozpouštědel a vzorku, dále zvyšuje bezpečnost práce. Pro mikrovlnnou digesti se nejčastěji využívají směsi kyselin např. HNO<sub>3</sub>/HF (Falcina et al., 2000), HClO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> (Melaku et al., 2003), HF/HNO<sub>3</sub>/HCl (Bettinelli et al., 2000), HNO<sub>3</sub>/HCl a HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Sandroni et al., 2003). Pro analýzu je nutná kompletní digesce vzorku. Kyselina fluorovodíková během mikrovlnné digesce silně ovlivňuje přeměnu environmentálních vzorků. Tato kyselina štěpí silikáty a jiné minerály lépe než směs HClO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> a HNO<sub>3</sub>/HCl, ovšem kyselina fluorovodíková může poškozovat skleněné části ICP – MS. Tento problém může být vyřešen přidáním malé části kyseliny fluorovodíkové a nasyceného roztoku kyseliny borité, který odstraní přebytek kyseliny fluorovodíkové.

Půdní vzorky jsou usušeny na vzduchu a rozemlety na prášek o velikosti 63 µm a transferovány do polyethylenových láhví. 0,25 g vzorku půdy se umístí do čisté nádoby a přidá se směs výše uvedených kyselin a spustí se digesční program. Po ochlazení se digestát přefiltruje, odstraní se obsah křemene za pomoci filtračního papíru Whatman typ 41 a zbytek se transferuje do polyethylenové láhve a rozředí se vodou na objem 50 ml. Tento postup platí pro použití směsi HNO<sub>3</sub>/HCl a HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>. V případě použití směsi HNO<sub>3</sub>/HCl/HF/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – po ochlazení vzorku se přidají 2 ml nasyceného roztoku kyseliny borité a směs se zahřívá v mikrovlnce při 300 W, 3 min. Po skončení digesce je získán čirý roztok, který je transportován do 50 ml kalibrované láhve, kde je rozředěn na konečný objem 50 ml redestilovanou vodou. Digestáty jsou uchovávány do analýzy při teplotě 4 °C.

Digesti půdních vzorků je možné provést i pomocí lučavky královské (ISO 11 446). Vzorky jsou mineralizovány při pokojové teplotě směsí 37% kyselina chlorovodíková a 70% kyselina dusičná v poměru 3:1. Množství směsi kyselin je 28 ml na 3 g půdního vzorku. Digescce probíhá 16 hod., poté se suspenze digestuje při 130 °C další 2 hod. Suspenze se poté zfiltruje a rozředí se na konečný objem 100 ml 0,5M kyselinou dusičnou, poté je možné provést stanovení na ICP – MS. Výkonnost ICP – MS závisí na operujících podmínkách. Pro analýzu se odebere 0,2 ml digestátu do polyethylenové tuby, poté se přidá 50 µl standardu 10 mg/l Sc, In a Tl a objem se upraví na 10 ml 0,14M HNO<sub>3</sub>. Dále se připraví se blank a multi-prvkový standard s obsahem kyselin a vnitřních standardů – směs Sc, In a Tl a provede se měření.

#### **Stanovení kadmia pomocí ETAAS (atomové absorpce s elektrotermální atomizací) s modifikátory na bázi Zr, IR, EDTA, HNO<sub>3</sub> a podle Acar, 2006**

Přímé stanovení kadmia pomocí ETAAS je komplikováno volatizací, vlivy matrice vzorku a pozadí. Z tohoto důvodu je nutné použít chemické modifikátory v ETAAS ke stabilizaci prvkového složení

analytu, pyrolýzní teploty. Chemické modifikátory přeměňují těkavé analyty na teplotně stabilnější látky. Tato ETAAS technika využívá pro stanovení kadmia v sedimentech a půdních vzorcích chemické modifikátory na bázi: zirkonu a EDTA, iridia a EDTA, zirkonu + iridia a zirkonu + iridia + EDTA v 0,5% roztoku Triton X – 100 a 0,2% (v/v) roztoku kyseliny dusičné. Optimální složení modifikátorů je následující: 20 µg zirkonu, 4 µg iridia, 100 µg EDTA a 20 µg zirkonu + 4 µg iridia + 100 µg EDTA. Použití modifikátorů je zvláště výhodné pokud vzorek obsahuje velké množství kontaminantů.

Determinace kadmia je prováděna na atomovém absorpčním spektrometru s grafitovou pecí a se Zeemanovou korekcí. Rezonanční linie výbojky je nastavena na 228,8 nm pro kadmium. Vzorky jsou rozředěny s 0,2% kyselinou dusičnou a 0,5% Triton X – 100. 1 ml vzorku se smíchá s 1 ml modifikátoru (2 g/l Zr, 0,4 g/l Ir, 2g/l Zr + 0,4g/l Ir nebo se použije 2 g/l Zr + 0,4 g/l Ir + 10 g/l EDTA). K analýze se použije 20 µl výše upraveného vzorku (nebo kalibračního roztoku), který je injektován do grafitové pece, jako nosný plyn se používá argon. Pyrolýzní teplota při použití modifikátoru Zr + Ir + EDTA je vyšší (cca o 50 °C) než při použití Zr + Ir a dalších komponent. EDTA slouží především jako maskující agent pro interferující ionty, zabraňuje vzniku chloridů kovů. Technika byla testována pro vzorky půdy, sedimentů, popílků z uhlí. Před analýzou je nezbytné u vzorků provést digesci, tedy převést je do kapalné formy. Pro stanovení kadmia ve vzorcích půd a sedimentů (Acar, 2005) pomocí ETAAS je také možné použít modifikátory na bázi: Mo, Mo-IR a Mo-Ru.

## Elektrochemické metody

### **Stanovení kadmia pomocí anodické stripovací voltametrie s bismutovou elektrodou podle Hutton et al., 2004.**

Většina voltametrických metod využívá rtuťovou kapkou elektrodu. Environmentálně příznivější je bismutová elektroda (BiFE), která je méně toxická, navíc je často používána v medicíně, metalurgii, kosmetice a v dalších průmyslových odvětvích. Stripovací voltametrie s BiFE je osvědčenou technikou pro stanovení obsahu kadmia a kobaltu v půdních extraktech. Půdní vzorky jsou vysušeny na vzduchu, poté jsou rozemlety na velikost menší než 2 mm a homogenizovány. 0,1 – 2,5 g vzorku je umístěno do 50 ml polypropylenové centrifugací tuby, přidá se 25 ml 0,1M kyseliny dusičné. Blank se připraví za použití 0,1M kyseliny dusičné. Tuby se umístí na třepačku s rychlostí třepání 30 rpm po dobu 24 hod., třepání se provádí při teplotě 20 °C. Poté se provede centrifugace při otáčkách 3200 rpm po dobu 15 min. Extrakty jsou uchovávány při pokojové teplotě, dokud není provedeno voltametrické měření. Jako referenční elektroda se při měření používá Ag/AgCl, měřicí je bismutová (skleněno-uhlíková elektroda, která je pokryta bismutem). Měření bylo provedeno v 5 ml elektrochemické cele (buňce) v deaerovaných roztocích při teplotě 23 °C, stripování bylo uskutečněno pomocí magnetické míchačky (300 rpm). Měření je vykonáváno při depozičním potenciálu -1,0 V po dobu 120 s s vhodně rozředěným půdním extraktem. Rozředění vzorku se provádí pomocí 0,1M octanového pufru, zkoncentrování bylo prováděno mícháním, měření následuje po zastavení míchání a ustanovení 15 s rovnováhy.

### **Stanovení kadmia pomocí modifikované bismutové elektrody podle Kadara et al., 2008.**

Kadara et al. (2008) vytvořil bismutovou elektrodu z Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, který smísil s grafitovým uhlíkem pro stanovení Cd(II). Nejvhodnější množství Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pro vytvoření modifikované elektrody je 2 % (wt %). Elektroda vykazuje lineární chování v koncentračním rozsahu 20 – 300 µg/l s limity detekce 8 – 16 µg/l. Voltametrické měření se provádí se 100 µl kapkou vzorku skenováním při 50 mV/s při napětí v rozsahu -1,0 a 0,3 V, proti referenční elektrodě z Ag – AgCl, s depozičním časem 120 s. Extrakce půdních vzorků pro stanovení kadmia se provádí pomocí kyseliny octové a lučavky královské. 1 g vzorku (Kadara et al., 2005) se smísí se 40 ml 0,11M kyseliny octové (pH = 2,82) a třepe se 16 hod. na rotační třepačce. Pak se směs centrifuguje, vodná vrstva se poté zfiltruje (0,22 µm). Část pevného vzorku (0,25 g) z předchozí extrakce se smíchá s 9 ml směsí lučavky královské, 6 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a se 2 ml kyseliny dusičné a 1 ml vody. Směs se uzavře a predegistuje se 10 hod. před mikrovlnným ošetřením. Digescí proces probíhá při 200 °C po dobu 4 min, poté se udržuje

6 min. pod tlakem 160 – 180 psi. Po uplynutí 6 min. se digestát ochladí a doplní se na objem 100 ml, výsledný roztok se zfiltruje (0,22 µm filtr). Vzorek se do doby analýzy udržuje při teplotě 4 °C.

## Metody molekulové spektrometrie

Kadmium může být spektrofotometricky stanoveno pomocí různých činidel. Chemicky tyto činidla zahrnují dithizon (formazan) a příbuzné sloučeniny (dinaphizon, butyldithizon) a azobarviva. Azobarviva zahrnují pyridalyzová a thiazolylazová barviva (N-heterocyklické azokomponenty). Mezi nejvýznamnější azobarviva patří 1-(2-pyridylazo)-2-naftol (PAN) a 4-(2-pyridalyzo)resorcinol (PAR). Využití PAN jako činidel pro spektrofotometrii bylo poprvé uvedeno Chengem a Brayem (1955). PAN v roztocích v závislosti na pH existují ve třech formách. Kyselé roztoky (pH < 2) obsahují ve vodě rozpustné žluto-zelené protonované ionty ( $H_2R^+$ ). Mezi pH 3 a 11 se PAN vyskytují jako neutrální HR molekuly, rozpustné v organických rozpouštědlech – poskytují žluté zabarvení (koloidální suspenze mohou být tvořeny ve vodných systémech). V alkalických roztocích (pH > 11) PAN existují jako ve vodě rozpustné červené anionty  $R^-$ . PAN jsou nejčastěji užívány v roztocích ethanolu nebo methanolu. PAN se chová jako ligand, který tvoří s kovem komplex prostřednictvím OH atomu, dusíkového atomu pyridinu a jedné dusíkové azoskupiny. Barevné reakce s PAN kromě kadmia, poskytují i kovy Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Th, U, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ru, Rh, Pd, Ag, In, Sn, OS, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb a Bi. Většina uvedených kovů poskytuje neutrální komplexy extrahovatelné inertními rozpouštědly (benzen, chloroform). Obvykle komplex kovu s PAN je těžkorozpustný ve vodě. Selektivita metod využívajících PAN je zvyšována vhodným výběrem pH a maskujících agentů. Železo, kobalt, nikl – reagují kvantitativně s PAN. Kyanidy umožňují stanovení manganu v přítomnosti niklu, zinku, kadmia, kobaltu a mědi. Kadmium a zinek mohou být demaskovány u komplexů kyanidů pomocí formaldehydu. PAR je ve vodě rozpustné tvoří ve vodě rozpustné formy s kovy. PAR může existovat v 6 rozdílných formách. V 90% kyselině sírové, 50% kyselině sírové a při pH < 2 jsou přítomné jeho protonované formy  $H_5R^{3+}$ ,  $H_4R^{2+}$  a  $H_3R^+$ . Neutrální PAR molekula existuje mezi pH 2,1 a 4,2 ( $\lambda_{max} = 385$  nm). Aniont  $HR^-$  ( $\lambda_{max} = 413$  nm) se vyskytuje při pH v rozmezí 4,2 – 7,0. v alkalických roztocích (pH = 10,50 – 13,0) hydroxylové skupiny jsou disociovány, tvoří  $R_2^-$  ( $\lambda_{max} = 490$  nm). S vícemocnými ionty kovů PAR poskytují barevné komplexy. Stanovení kovů s PAR je vykonáváno ve vodných roztocích. V octanu PAR reaguje s Cd, Zn, Co, Ni, Mn, U, Pb, La, Ga, In apod. Roztoky PAR komplexů mají červenou nebo fialovou barvu. Komplexy kov – PAR jsou extrahovány chloroformem v přítomnosti difenylguanidinu.

### Stanovení kadmia spektrofotometricky dithizonovou metodou podle Marczenko, 1986

Kadmium reaguje s dithizonem v původním neutrálním médiu na silně alkalické. Při této reakci vzniká růžově zbarvený dithizonát kadmia, který je mírně rozpustný v tetrachloru a dobře rozpustný v chloroformu. Dimethylglyoxim je přidáván k roztoku jako maskující činidlo pro nikl a kobalt. Vinan zabraňuje srážení kovů na hydroxidy. Vzácné kovy (Au, Pt, Pd, Ag, Hg) a měď musí být odstraněny před extrakcí kadmia. Při stanovení interferují kyanidy, proto je vhodné provést dvojitou extrakci kadmia z alkalických roztoků (první: 6 – 7% roztok NaOH a 0,2% KCN, druhý: 6 – 7 % NaOH a 0,01% KCN). Kyselina vinná se používá jako stripující agent po první extrakci. Pro separaci kadmia od niklu a kobaltu se používá kyselina chlorovodíková, která snadně rozkládá dithizonát kadmia a zinku, kdežto dithizonáty niklu a kobaltu nejsou ovlivněny, proto tedy může být kadmium společně se zinkem separováno od niklu a kobaltu. Dále musí být kadmium odseparováno od zinku extrakcí 2M KOH do tetrachlorového roztoku dithizonu (zinek se při této separaci neextrahuje do alkalického média). Pro prevenci oxidace dithizonu se k roztoku přidává hydroxylamin. Poté následuje extrakce do chloroformu v přítomnosti 1,10-fenantrolinu. Výsledná absorbance je stanovena pro  $\lambda = 520$  nm.

### Stanovení Cd spektrofotometricky s 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminofenolem (5-Br-PADAP) podle Marczenko, 1986

2-(5-bromo-2-pyridalyzo)-5-diethylaminofenol (5-Br-PADAP) tvoří s kadmíem intenzivní barevný komplex v rozsahu pH = 9 – 11. Komplex s kadmíem je tvořen bezprostředně po smísení činidel a stabilní je jednu hodinu. Molární poměr Cd:5-Br-PADAP je v komplexu 1:2. Zvýšení absorbance je

pozorováno při smísení vody a polárního organického rozpouštědla. Ve vodném ethanolu (50 %, v/v) je molární absorptivita  $1,39 \times 10^5$  při 556 nm. Barevný komplex může být také extrahován isoamylalkoholem, chloroformem nebo benzenem. Tato technika ovšem není selektivní, velké množství kovů jako je např. Zn, Co, Ni nebo Mn, Pb, Fe interferují. Z tohoto důvodu je nezbytná separace kadmia. Vysoce selektivní metodou separace je extrakce kadmia ve formě jodidu do mesitylenového oxidu. Nejlepší extrakční výtěžky jsou dosaženy získány při použití 0,01M KI a 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pro zajištění kompletní separace stopových interferujících kovů musí být extrakt mesithyl-oxidu promyt třepáním s vodným okyseleným roztokem KI. Extraktivní separace kadmia z jodidového média snižuje nepatrně citlivost metodiky, což je způsobeno interferencemi jodidových iontů.

Extrakce kadmia jako jodidu: vzorek se třepe s 20 ml 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0,01M KI a 10 ml mesithyl-oxidu v separační nádobce 30 sekund. Extrakt se poté promyje dvojitou dávkou (10 ml) 0,01M KI v 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Extrakt se třepe 30 sekund s 5 ml amonného pufru, a pak s 5 ml vody. K tomuto vodnému roztoku se přidá 10 ml ethanolu, 2 ml 5-Br-PADAP roztoku a rozředí se vodou na konečný objem 25 ml, promíchá se a měří se absorbance při 556 nm.

## Literatura

- Acar O., 2005. Determination of cadmium, copper and lead in soils, sediments and sea water samples by ETAAS using a Sc+Pd+NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> chemical modifier. *Talanta* 65, 672-677 pp.
- Acar O., 2006. Determination of cadmium, chromium, copper and lead in sediments and soil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using zirconium containing chemical modifiers, *Analytical Science*, vol. 22, 731-735 pp.
- Bettinelli M., Baffi C., Beone G.M., Spezia S., 2000. *At. Spectrosc.* 21, 50.
- Falcina R., Marchesini M., Gucciardi M., 2000. *J.Anal.At.Spectrom.* 15, 561.
- Hutton E.A., van Elteren J.T., Ogorevc B., Smyth M.R., 2004. Validation of bismuth film electrode for determination of cobalt and cadmium in soil extracts using ICP-MS, *Talanta* 63, 849-855 pp.
- Kadara R.O., Tothill I.E., 2005. Resolving the copper interference effect on the stripping chronopotentiometric response of lead (II) obtained at bismuth film green-printed electrode, *Talanta* 66, 1089-1093 pp.
- Lambkin D.C., Alloway B.J., 2000. The problem of arsenic interference in the analysis of soil for cadmium by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *The Science of the Total Environment* 256, 77-81 pp.
- Marczenko Z., 1983 in: Marczenko Z., 1986. Separation and spectrophotometric determination of elements, John Wiley & Sons, New York, 678 pp.
- Marczenko Z., 1984 in: Marczenko Z., 1986. Separation and spectrophotometric determination of elements, John Wiley & Sons, New York, 678 pp.
- Melaku S., Dams R., Moens L., 2005. Determination of trace elements in agricultural soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry: Microwave acid digestion versus aqua regia extraction, *Analytica Chimica Acta* 543, 117-123 pp.
- Melaku S., Gelaude I., Vanhaecke L., Moens L., Dams R., 2003. *Microchim.Acta* 142, 7.
- Sandroni V., Smith C.M.M., Donova A., 2003. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis, *Talanta* 60, 715-723 pp.