

## **Nikl a sloučeniny (jako Ni)**

Průměrný obsah Ni v půdách je 40 mg/kg, je významně ovlivňován charakterem podložních hornin. Půdy, které mají v podloží serpentinit mohou obsahovat 100 – 7000 mg/kg Ni. Ni se v půdách vyskytuje hlavně jako Ni(II). Je rozpustný v kyselém prostředí. Ionty Ni(II) a Ni(OH)<sup>+</sup> se vyskytují hlavně v půdách s pH > 7,8. V kyselých půdách se Ni vyskytuje ve formě Ni(II), NiSO<sub>4</sub> a NiHPO<sub>4</sub>. Forma výskytu je závislá na poměru fosforečnanů a síranů v půdách. Ze sekvenční metody vyluhování vyplývá, že Ni je cca 10 % vázáný na karbonáty, 20 % je vázáno na Fe-Mn oxidy a 50 % je vázáno na silikáty. Ni volně vázaný nebo vázaný adsorpčními silami se vyskytuje jen minimálně.

## **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.*
- **ISO19730:2008** 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 přidavkem HNO<sub>3</sub>. Výsledkem postupu je příprava roztoku pro určení obsahu stopových prvků vhodnou analytickou instrumentální technikou – atomovou absorpční spektrometrií (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 kónické 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 končený 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, U.S. křemen a některé oxidy železa, které mohou vázat sledované prvky.

### **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**

### **Extrakce niklu podle Cook et al., 2006 – jednoduchá a sekvenční extrakce**

Jednoduchá procedura se uskutečňuje pomocí 0,5M HCl. Poměr rozpouštědla a vzorku je 5:1. Koncentrace 0,5M byla vybrána s ohledem na dříve proběhlé experimenty (Sutherland 2000). Suspenze se kontinuálně míchá na magnetické míchačce po dobu 30 min., poté se filtruje a analyt se použije pro analýzu – vhodná je analýza ICP – AES.

### **Extrakce niklu podle Samantaray et al., 1999**

1 g usušené půdy (70 °C – 3 dny) se smíchá s 8 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a se 2 ml koncentrované kyseliny dusičné v poměru 4:1 a nechá se odležet přes noc. Poté se digestuje na varné desce při 150 °C po dobu 1 hod., pak při 140 °C. Po ochlazení se přidá 12 ml 20% kyseliny chlorovodíkové a směs se zahřeje na 80 °C po dobu 20 min. Po ochlazení se roztok smíchá s destilovanou vodou, homogenizuje se na magnetické míchačce, a poté se filtruje. Objem extraktu se upraví na 50 ml destilovanou vodou, a tento extrakt se použije pro analýzu.

## **Metody stanovení**

Metody pro stanovení niklu zahrnují především metody molekulové a atomové spektrometrie. Spektrofotometrické metody využívají pro stanovení niklu nejčastěji dioximy. Spektrofotometrických metod pro stanovení niklu je mnoho, komplexní přehled zpracoval Marczenko, 1986. Při spektrofotometrickém stanovení často interferují kovy. Pro stanovení niklu jsou často využívány metody atomové absorpční spektrometrie, jedná se především o atomovou absorpční spektrometrii s elektrotermickou atomizací (AAS – ETTAS) se zpracováním vzorku na kaši. Při použití techniky AAS – ETTAS se musí řešit problémy, které jsou spojeny s nehomogenní distribucí částic ve vzorku a vliv hodnot pozadí. Rovnoměrnou distribuci částic ve vzorku a problémy s maticí je možné řešit vhodným zpracováním vzorku, např. pomocí ultrazvukové homogenizace vzorku a chemickými modifikátory (Epstein et al., 1989), vliv pozadí je možné omezit použitím korekčních systémů. Malé částice (Dobrowolski, 1996) a více koncentrované kaše (s menším obsahem roztoku) minimalizují chyby při vzorkování. Při srovnání AAS – ETTAS s ICP – AES, ICP – AES dosahuje nepochybně lepších výsledků. Citlivost atomových absorpčních spektrometrických metod je zvyšována online spojením s FI (kontinuální injekce), která zároveň slouží jako vhodná technika pro zkoncentrování různých prvků. Pro FI je možné adaptovat různé separační techniky (extrakce kapalina – kapalina, sorbentové extrakce, generace par apod.). Vhodnou adaptací je spojení FI (Fang et al., 1991) se srážením bez filtrace. Pro stanovení niklu lze využít FI srážecí-koncentrační systém – HMA-HMDTC-Fe<sup>2+</sup>. Více informací o výhodách této techniky je uvedeno níže v textu.

## **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

**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 7000B, Revision 2, 2007:** Flame atomic absorption spectrometry

Obecná metoda pro stanovení Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn a dalších prvků metodou FAS ve vodách nebo půdách a odpadech po předchozí extrakci. Podmínky pro měření Ni: vlnová délka 232,0 nm, plyn acetylen/vzduch.

**U.S. EPA 7010:2008** Graphite Furnace Atomic Absorption (GFAA)

Metodika je aplikovatelná pro stanovení Ni v půdách, kalech, sedimentech, průmyslových odpadech, v odpadech a ve vzorcích vod. Vzorky před stanovením vyžadují digesci. Po digesci je alikvot umístěn do grafitové pece, kde je vysušen, spálen a atomizován. 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  $\text{HNO}_3$  a  $\text{HCl}$ , centrifugace a následné stanovení metodou ICP/MS.

**U.S. EPA method 6200:2005** Field portable X – ray fluorescence spectrometry

Přenosný RTG – fluorescenční spektrometr umožňuje nedestruktivní stanovení 26 prvků v půdách. Metoda optimalizuje podmínky pro stanovení ex situ a in situ v laboratoři po homogenizaci a prosátí vzorku.

## *Nestandardizované metody*

### **Metody molekulové spektrometrie**

#### **Stanovení niklu dimethylglyoximovou metodou podle Marczenko, 1986**

Dimethylglyoxim reaguje s ionty niklu v neutrálním prostředí nebo v médiu s obsahem amoniaku za vzniku růžově zbarvené flokulantní sraženiny. Tato reakce byla dlouhou dobu využívána pro gravimetrické stanovení niklu. Chelát nikl-dimethylglyoximátu je dobře rozpustný v chloroformu a v jiných nepolárních rozpouštědlech. Molární absorptivita komplexu nikl-dimethylglyoximát v chloroformu je  $3,4 \times 10^3$  při 260 nm a  $1,8 \times 10^3$  při 400 nm. V alkalickém médiu za přítomnosti oxidantů, nikl vytváří hnědo-červené ve vodě rozpustné komplexy. Mezi nejobvyklejší oxidanty patří bromidy, jodidy a persírany. Při stanovení niklu interferují ionty  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  a  $\text{Fe(III)}$ , proto se k roztokům přidává hydroxylamin (maskuje  $\text{Cu}$  a  $\text{Mn}$ ) a triethanolamin (maskuje  $\text{Co}$  a  $\text{Fe}$ ).

K roztoku, který obsahuje méně než  $50 \mu\text{m Ni}$  se přidá 20% roztok vinanu sodnodraselného (1 – 3 ml v závislosti na množství hydrolyzovatelných kovů v roztoku), 1 ml 10%  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ , 2 ml 1% roztoku dimethylglyoximu a amoniak o  $\text{pH} = 9 - 10$ . Roztok se třepe asi 0,5 min. v separační nádobce se dvěma díly chloroformu. Obsah děličky se promyje roztokem amoniaku (1:50) a nikl se stripuje z organické fáze třepáním po dobu 1 min 0,5M  $\text{HCl}$ . Oddělí se chloroformová vrstva a roztok se převede do 25 ml odměrné baňky a přidá se 1 ml roztoku dimethylglyoximu, 1 ml bromové vody (nebo roztoku persíranu) a 2,5 ml koncentrovaného roztoku amoniaku, po 10 min. se měří při vlnové délce  $\lambda = 445 \text{ nm}$ .

#### **Stanovení niklu pomocí $\alpha$ -furildioximu podle Marczenko, 1986**

$\alpha$ -furildioxim (neonikelon) reaguje s niklovými ionty podobně jako dimethylglyoxim a další  $\alpha$ -dioximy tvorbou chelátů, které jsou obtížně rozpustné ve vodě, ale dobře v chloroformu a podobných rozpouštědlech. Během tvorby chelátů vzniká žlutá barva. Citlivost této metody je stejná s dimethylglyoximovou metodou, ale je mnohem jednodušší. Komplex nikl- $\alpha$ -furildioxim je tvořen a extrahován kvantitativně v rozsahu  $\text{pH} = 7,5 - 9$ , hodnota  $\text{pH}$  je upravována přidávkem uhličitanu sodného. Alternativně může být přidána kapka 1% roztoku fenoltaleinu. Jako rozpouštědlo lze použít chloroform, tetrachlormethan, o-dichlorbenzen, a octan ethylnatý. Absorbanční maximum v roztoku chloroformu je při 435 nm, molární absorptivita je  $2,0 \times 10^4$ . K okyselenému roztoku ( $\text{pH} = 1$ ), který obsahuje méně než  $50 \mu\text{g Ni}$ , se přidá 20% vnan sodnodraselný (0,2 – 1 ml v závislosti na množství hydrolyzovatelných kovů) a 1 ml 0,5% roztoku  $\alpha$ -furildioximu. Poté se přidá v malém množství roztok hydrogenuhličitanu sodného. Roztok se ponechá 10 min. stát a pak se 2 x extrahuje v chloroformu. Roztok se vodou doplní po značku ve 25 ml odměrné baňce a měří se absorbance při 435 nm.

#### **Stanovení niklu s 5-bromo-PADAP podle Marczenko, 1986**

2-(5-bromo-2-pyridalyzo)-5-diethylaminfenol (5-Br-PADAP) tvoří s niklovými ionty komplex. Roztok by měl být 30 min. udržován při pokojové teplotě, neboť vývoj zbarvení je pomalý, roztok je

stabilní 24 hod. Absorpční maximum 5-Br-PADAP je při 445 nm v 50% ethanolovém médiu, komplex nikl – barvivo má dvě maxima při 520 nm a 560 nm. Molární absorptivita je  $1,26 \times 10^5$ . Metoda není příliš citlivá, při stanovení interferují ionty kobaltu, kadmia, zinku, manganu, mědi, olova, rtuti (II), stříbra, železa (III), hliníku a zirkonu. Železo, hliník a zirkon mohou být maskovány thiosulfáty, metafosfáty a fluoridy. Roztok obsahující méně než 10  $\mu\text{g}$  Ni se nalije do 25 ml odměrné baňky, za míchání se přidá 1 ml octanového pufru, 10 ml ethanolu a 2 ml 5-Br-PADAP. Směs se rozředí vodou a promíchá se. Po 30 min. se měří absorbance při 560 nm.

## **Metody atomové spektrometrie**

### **Stanovení niklu atomovou absorpční spektrometrií s elektrotermickou atomizací podle Mierzwa et al., 1997**

Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací se zpracováním kašovitých vzorků je velmi rychlou a konvenční metodou pro stanovení těžkých kovů v environmentálních a geologických vzorcích. Stanovení koncentrace niklu je prováděno na atomovém absorpčním spektrometru (Perkin – Elmer, model 5100 – PC) se Zeemanovou korekcí, s elektrotermálním atomizérem a automatickým ultrazvukovým dávkovačem (USS – 100, Perkin – Elmer) kaše. Zdrojem záření je bezelektrodová výbojka, jako nosný plyn se používá argon s rychlostí toku 300 ml/min.

Vzorky pro přípravu kaše jsou zpracovány rozemletím na velikost zrn 40  $\mu\text{m}$ . 3 – 5 mg vzorku se rozpustí ve 2,4 – 2,5 g 4% kyseliny, která obsahuje 0,005 % Triton X – 100 v polyethylenové nádobce. Kaše je poté transportována do automatického dávkovače, který zajišťuje její zpracování ultrazvukem a následné dávkování do prostoru grafitové pece. Použití chemických modifikátorů pro nikl nebylo nutné. Podmínky analýzy: Vlnová délka 232 nm, spektrální šířka svazku 0,2, napětí 25, nosný plyn argon, teplota sušení 120 °C, tepelné před-ošetření 400 °C následně 1300 °C, teplota atomizace 2500 °C, rychlost toku argonu 20 ml/s, objem vzorku 20  $\mu\text{l}$ . Zeemanův korekční systém efektivně kompenzuje vlivy matrice, zvláště vlivy křemitých částic. Atomová absorpční spektrometrie s ultrazvukovou homogenizací kaše je relativně jednoduchou, snadnou a rychlou technikou. Citlivost techniky ve spojení se Zeemanovým systémem je dobrá, analytická přesnost je akceptovatelná.

### **Stanovení niklu pomocí atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací podle Dobrowolski, 1996**

Jedná se o podobnou metodu s technikou Mierzwa et al., 1997 z hlediska instrumentálního vybavení. Na rozdíl od předešlé techniky, tato metodika obsahuje četné optimalizace pro stanovení niklu. Optimalizace zahrnují úpravu podmínek pro stanovení niklu za účelem omezení vlivů interferujících látek. Jedná se o optimalizaci časově-teplotních programů. Při atomizaci za vyšších teplot může docházet v důsledku přítomnosti velkého množství křemíku a oxidů železa a manganu ve vzorku k interferencím. Tento problém se řeší úpravou vzorku na velikost zrn 20  $\mu\text{m}$  a jeho následném zpracování pomocí ultrazvuku a dávkování. Kaši je vhodné stabilizovat přídatkem 5% kyseliny dusičné, její použití zlepšuje disperzivnost kaše. Při stanovení niklu interferují chloridy, zvláště při teplotách větších než 1000 °C (při zpopelnatění vzorku a následné atomizaci), kdy dochází ke ztrátám niklu v důsledku tvorby plyných chloridů. Z těchto důvodů je zvolena maximální teplota pro předúpravu vzorku 1000 °C a pro atomizaci 2600 °C. Jako extrakční činidlo se využívá kyselina dusičná. Efektivita extrakce s kyselinou dusičnou závisí na její koncentraci. Použití chemických modifikátorů na bázi dusičnanu paladia a hořčíku nepřináší zlepšení při stanovení obsahu niklu. Optimalizované podmínky pro stanovení niklu ETA – AAS jsou následující: Vlnová délka 232 nm, spektrální šířka 0,2 nm, nosný plyn argon, teplota sušení 105 °C, teplota spálení 1000 °C, teplota atomizace 2600 °C, objem vzorku 20  $\mu\text{l}$ . Rozdíly ve výsledcích u jednotlivých technik ETA – AAS jsou dány podmínkami stanovení.

## **Stanovení niklu pomocí plamenové absorpční spektrometrie s kontinuální injektáží (FI-FAAS) podle Chen et al., 1997**

FI – je vhodná technika zkoncentrování vzorku a v online spojení s atomovou absorpcí značně zlepšuje citlivost atomové absorpce pro stanovení těžkých kovů. Různé separační metody založené na iontové výměně, extrakci kapalina – kapalina, sorbentové extrakci, generaci par a srážení byly úspěšně aplikovány pro online spojení s FI. Pro stanovení niklu je zvláště vhodné spojení FI – srážecí-koncentrační systém – HMA-HMDTC-Fe<sup>2+</sup>. Tento systém lze využít i pro stanovení kadmia a pro společné stanovení kadmia, niklu a kobaltu. Systém pyrrolidinedithiokarbamat (PDC)-Fe<sup>2+</sup> lze využít pro společné stanovení kadmia, niklu a kobaltu a pro molybden. Výše uvedené systémy jsou online spojeny buď s AAS – FAAS nebo ETA – AAS. Fe<sup>2+</sup> cheláty rozdílných typů dithiokarbamátu (DTC) jsou užívány pro on-line srážecí – koncentrační systémy, neboť DTC jsou ve vodě rozpustné a schopné reagovat s různými ionty těžkých kovů a vytvářet tak ve vodě nerozpustné cheláty. PDC cheláty kobaltu jako nosiče (Zhuanag et al., 1994) mohou být využity pro FI – online srážecí – koncentrační systém s filtrací pro stanovení různých kovů ve spojení s ICP – AES. DDTC-Cu<sup>2+</sup> cheláty jsou vhodné pro online FI srážecí – koncentrační systémy, zejména pro stanovení niklu. Tyto systémy disponují velkou citlivostí a tolerancí k interferencím. Aparatura pro stanovení niklu se skládá z následujících částí: Atomový absorpční spektrometr s výbojkou s dutou katodou (pro stanovení Ni a případně dalších prvků, které jsou předmětem měření). Atomizace se uskutečňuje v acetylenovém plameni. FI online – zkoncentrování probíhá pomocí modelu LZ – 10100 8-kanálové peristaltické pumpy a LZ – 1020 8-kanálového injektčního ventilu.

Roztok (2,1%) DDTC se připraví rozpuštěním 2,1 g amonného DDTC v pufru o pH = 9,2 (0,02M amoniak – 0,01M kyselina octová). Roztok mědi (Cu<sup>2+</sup>, 1200 mg/l) se vytvoří rozpuštěním 3,22 g CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ve 250 ml vody okyselené 5 ml 2M kyseliny chlorovodíkové. 100 mg půdy naváží do 30 ml PFTE nádoby a přidají se 3 ml koncentrované kyseliny dusičné a 1 ml koncentrované kyseliny chloristé. Vzorky se mírně zahřívají na pískové lázni dokud se nezačne tvořit pěna. Po ochlazení se přidá 5 ml 40% kyseliny fluorovodíkové a opět se směs zahřívá, tak dlouho dokud se nezačnou tvořit páry. Po ochlazení se přidají 4 ml 6M HCl a rezidua se rozpustí a transferují se do 50 ml odměrné baňky, do baňky se přidá 5 ml 1200 mg/l roztoku Cu<sup>2+</sup> a zbytek se doplní po značku vodou. Testovací roztok se pumpuje pro smíchání s DDTC roztokem do T konektoru (spojky) před průchodem do reaktoru, kde se vytvářejí cheláty DDTC-kov, které se shromažďují na vnitřní straně reaktoru. Voda se pumpuje do rozprašovače. Po 30 s dochází k eluci (injektáží), čili voda se pumpuje na místo nahrazené láhve a isobutylalkohol-methylketon (IMBK) prochází reaktorem. Chelát DDTC-kov shromážděný v reaktoru je eluován a transportován do rozprašovače. Eluční krok trvá asi 20 sekund.

Tato technika stejně jako jiné vyžaduje optimalizaci podmínek. Acidita, která je způsobována přítomností kyseliny chlorovodíkové, ovlivňuje signál analytu. Na základě testů byla jako optimální koncentrace zvolena 0,5M HCl, která zásadně nenarušuje signál. Koncentrace mědi rovněž způsobuje kolísání absorbančního signálu – optimální koncentrace 120 mg/l Cu<sup>2+</sup>. Z fyzikálních parametrů je důležitým faktorem, který ovlivňuje účinnost zkoncentrování vzorků délka trubice reaktoru. V této části dochází ke srážení a k sedimentaci chelátů na vnitřní straně. Bylo zjištěno, že absorbanční signál roste lineárně s rostoucí délkou, jako optimální délka byl stanoven rozměr 150 cm.

Tato technika má dvě výhody: Cu<sup>2+</sup> nevyžaduje před použitím předúpravu pro reakci s DDTC a dále se zjednodušuje operační procedura a omezuje se možnost kontaminace vzorku. Metodika byla úspěšně testována nejen pro vzorky půd a pro geologické vzorky.

## **Stanovení niklu pomocí FI – FAAS s pevnou fázovou extrakcí s 5,7-dichlorquinonem-8-ol se začleněným dimethylakrylátem ethylenglykolu podle Praveen et al., 2005**

Pevná fázová extrakce (SPE) zahrnuje transfer analytu z vodné fáze na aktivní místa vedlejší fáze (sorbent). SPE ve srovnání s jinými koncentračními anebo separačními technikami nabízí několik výhod – flexibilitu, absenci emulze, vyšší faktor obohacení, nízké náklady, malou spotřebu činidel, rychlost, jednoduchost. Cheláty modifikovaných polymerických sorbentů mají mnoho výhod ve srovnání s anorganickými oxidy popř. s organickými sorbenty. Výhody zahrnují hydrolytickou stabilitu v širokém rozsahu pH, větší plochu povrchu, větší polaritu povrchu, regeneraci, kineticky

rychlejší sorpci a desorpci a v neposlední řadě rychlou manipulaci. Pro stanovení obsahu niklu pomocí FAAS mohou být využity následující sorbenty v offline módu: Amberlit XAD – 2 (poskytuje chemickou imobilizaci Ni, chelatujícím agentem může celá řada látek: pyrogalol, pyrokatechol, pyrokatechová violet' apod.), styren – DVB (adsorpce Ni, chelatujícím agent quinolin-8-ol), amberlit XAD – 4 (adsorpce, chelatujícím agent pyrrolidin amonný, diethyldithiokarbamát apod.), amberlit XAD – 16 (adsorpce, chelatujícím agent: diethyldithiokarbamát sodný, 1-(2-pyridylazo)-2-naftol, 4-(2-thiazolylazo)-resorcinol apod.).

Metoda se podrobně zabývá přípravou vhodného sorbentu pro extrakci Ni, optimalizuje podmínky použití – sleduje a studuje vliv fyzikálně-chemických parametrů na separaci niklu tj. vliv pH, velikost částic polymeru, velikost retenční kapacity apod.

## RTG metody

### Stanovení niklu pomocí TT – PIXE – částicově indukovaná RTG emisní spektrometrie (PIXE) podle Nsouli et al., 2004

Technika PIXE je úspěšně využívána pro analýzu půdních vzorků. PIXE poskytuje několik výhod ve srovnání s jinými metodami – jedná se o rychlou a přesnou analýzu půdních vzorků. Umožňuje multiprvkovou analýzu prakticky všech prvků těžších než sodík, redukuje procedury přípravy vzorků ve srovnání s mokřými technikami jako jsou AAS nebo ICP – MS. Detekční limit pro těžké kovy je v rozmezí mg/kg.

Vzorky pro PIXE analýzu jsou upraveny na velikost zrn 500  $\mu\text{m}$  a usušeny do konstantní hmotnosti, pak jsou homogenizovány. 0,2 g vzorku se stlačí (tlak 5  $\text{tun}/\text{cm}^2$ ) s pojivem: 0,5 g kyseliny borité do formy peletek o rozměru 25 mm. Velmi tenká vrstva ultra-čistého uhlíku byla odpařena na povrchu vzorku za účelem zajištění dobré povrchové konduktivity, která je vyžadována pro vakuovou analýzu PIXE. Peletky jsou analyzovány ve vakuu za použití protonového paprsku z NEC 5SDH 1,7 MV Pelletron (tandemového urychlovače). Paprsek (~5 mm rozměr) dopadá na cíl pod úhlem  $0^\circ$ . Emitované RTG – paprsky jsou detekovány při 135<sup>0</sup> pomocí 30  $\text{mm}^2$  aktivní plochy Si (Li) detektoru. X – spektra jsou analyzována pomocí programu GUPIX. Limit detekce pro nikel se pohybuje okolo 2 mg/kg. TT – PIXE je vhodnou a užitečnou metodou pro multi-prvkovou analýzu půdních matric. Metoda je zvláště vhodná pro rychlou analýzu, z hlediska detekčních limitů jsou mnohem přesnější metody než TT – PIXE.

## Literatura

- Chen H., Jin J., Wang Y., 1997. Flow injection on-line coprecipitation-preconcentration system using copper (II) diethyldithiocarbamate as carrier for flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium, lead and nickel in environmental samples, *Analytica Chimica Acta* 353, 181-188 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.
- Mierzwa J., Sun Y.-Ch., Yang M.-H., 1997. Determination of Co and Ni in soil and river sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sampling, *Analytica Chimica Acta* 355, 277-282 pp.
- Nsouli B., Darwish T., Thomas J.P., Zahraman K., Roumié M., 2004. Ni, Cu, Zn and Pb background values determination in representative Lebanese soil using the thick target PIXE technique, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 219-220, 181-186 pp.
- Praveen R.S., Naidu G.R.K., Rao Prasada T., 2007. Dithiocarbamate functionalized or surface Merrifield resin beads as column materials for on line flow injection-flame atomic absorption spectrometry determination of lead, *Analytica Chimica Acta* 600, 205-213 pp.
- Sauve S., Manna S., Turmel M.C., Roy A.G. and Courchesne F., 2003. Solid-solution partitioning of Cd, Cu, Ni, P band Zn in the organic horizon of a forest soil, *Environmental Science Technology* 37, 5191-5196 pp.