

## **Zinek a sloučeniny (jako Zn)**

Zinek se v půdách vyskytuje v rozmezí 17 – 125 mg/kg, průměrný obsah je 50 mg/kg. Obsah Zn v půdách závisí na petrografickém typu podložních hornin. Půdy vyvinuté na granitech mají obsahu Zn poměrně vyrovnané okolo 40 mg/kg, zatímco u půd vyvinutých na bazických horninách se obsahy pohybují okolo 100 mg/kg. Nejvyšší obsahy 120 mg/kg byly zjištěny v sedimentech s vysokými obsahy jílové složky. V zeminách se za nejběžnější a nejpohyblivější formu považuje  $Zn^{2+}$ . Zinek patří mezi prvky s vyšší mobilitou. Pohyblivost Zn iontů ovlivňuje v první řadě hodnota pH. Adsorpce zinku probíhá jinak v kyselém než v alkalickém prostředí. V kyselém prostředí může být absorpce  $Zn^{2+}$  snížena konkurujícími kationty, což vede k jeho snadné mobilizaci a vymývání. V alkalickém prostředí je jeho rozpustnost silně ovlivňována i organickými ligandy, které mají za následek vyšší rozpustnost. V kyselých a alkalických půdách je rozhodující formou  $Zn^{2+}$ , zatímco v alkalických půdách je to  $Zn(OH)^+$ . Velký vliv na migrační schopnost Zn v půdách má také přirozená organická složka půd, kde může být vázáno až 80 % z celkového zinku. Zinek je dobře adsorbován také jílovými minerály, karbonáty, nebo hydratovanými oxidy Fe a Mn. V kontaminovaných půdách je největší část zinku vázána právě na hydratované oxidy Fe a Mn.

## **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  $HNO_3$ . 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 1 M 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 přidávek, 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 digesti v kyselém prostředí nedochází k rozpouštění silikátů, křemen 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 s 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 technikou (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:  $\text{HNO}_3$  a  $\text{HCl}$ . Přídavek  $\text{HCl}$  je nutný při stanovení  $\text{Cr}$ .  $\text{HCl}$  může ovlivnit mez detekce u některých prvků. 5 g vzorku se rozkládá ve směsi kyselin (9 ml konc.  $\text{HNO}_3$  a 3 ml konc.  $\text{HCl}$ ) 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:  $\text{Al}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{V}$  a  $\text{Zn}$ . Rozložený vzorek může být analyzován FLAA, CVAA, GFAA, ICP-AES, ICP-MS. Celkový rozklad silikátů je umožněn přídavkem  $\text{HF}$ . K 0,5 g vzorku se přidá 9 ml  $\text{HNO}_3$  a 3 ml  $\text{HF}$ , vzorek se zahřívá v mikrovlnném zařízení při teplotě  $180\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 15 minut. Alternativně se může přidávat  $\text{HCl}$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Po ochlazení a filtraci je vzorek doplněn na požadovaný objem a analyzován.

### *Nestandardizované metody extrakce/rozkladu*

#### **Extrakce zinku digescí s kyselinou dusičnou a chloristou podle Tuzen et al., 2003**

Vzorky půdy (0,5 g) jsou pro analýzu mineralizovány směsí kyselin chloristá a dusičná (3:1) o objemu 8 ml a přídavkem koncentrované kyseliny chloristé o objemu 3 ml po dobu 6 hod. při teplotě  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Rezidua po mineralizaci jsou filtrována a rozpuštěna ve 25 ml deionizované vody (vzorky obvykle nejsou čiré). Místo „mokrý mineralizace“ lze použít mikrovlnnou digesci, která probíhá při tlaku 1 450 psi s maximální teplotou  $300\text{ }^\circ\text{C}$  v teflonových nádobkách. Mikrovlnná digesce zkracuje čas přípravy vzorku a vykazuje nižší standardní odchylky a také zvyšuje bezpečnost. 0,25 g vzorku půdy se umístí do teflonové nádoby a rozkládá se s 6 ml  $\text{HClO}_4$  (30%), 2 ml kyseliny dusičné (65%) a 2 ml kyseliny fluorovodíkové (40%) po dobu 26 min, po ochlazení se objem vzorku upraví na 25 ml deionizovanou vodou.

#### **Extrakce zinku digescí s $\text{HNO}_3$ a $\text{HF}$ podle Sandroni et al., 2003**

0,025 g půdy se smíchá v digesční nádobce se směsí 4 ml  $\text{HNO}_3$  + 200  $\mu\text{l}$   $\text{HF}$  + 4 ml  $\text{H}_2\text{O}$  a směs digestuje v mikrovlnce typu MULTIWARE s maximálním výkonem 1 000 W a s teplotním rozsahem 0 až  $300\text{ }^\circ\text{C}$  a tlaku v rozsahu 25 – 75 barů. Vzorky po digesci jsou rozředěny pro analýzu ICP-AES v poměru 1:10, 5% kyselinou dusičnou.

Zinek lze v půdě stanovit pomocí metod atomové absorpční spektrometrie se elektrotermickou atomizací nebo technikami ICP-AES. Levnější metody pro stanovení zinku zahrnují diferenční-pulsní anodickou stripovací voltometrii (DPASV) s kapkovou rtuťovou elektrodou. Tato elektroda byla úspěšně použita nejen pro stanovení obsahu zinku, ale také kadmia, olova a mědi. Voltametrické stanovení je ovlivněno interferujícími organickými látkami, které se dostávají do výluhu půdy společně se zájmovým prvkem. Organické látky mohou snižovat nebo blokovat analytický signál a způsobovat vznik špatně formovaných píků, které nelze vyhodnotit. Tyto nepříznivé vlivy jsou spojeny především s determinací mědi. Vhodnější voltmetrickou technikou je adsorpční diferenční-pulsní katodická stripovací voltmetrie (AdsDPCSV) s amalgací, která využívá chloridové ionty jako agenty, které vytvářejí komplexy. K poměrně jednoduchým technikám patří metody spektrofotometrické.

## Metody stanovení

### *Standardizované metody stanovení*

**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 přístrojích. 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 vyložitelný 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 7951 Stanovení zinku pomocí atomové absorpční spektrometrie s elektrotermální atomizací (ETA-AAS).** Metoda byla v roce 2008 integrována do metody **U.S. EPA 7010.**

Technika je vhodná pro stanovení obsahu zinku v půdách, podzemních vodách, odpadech, sedimentech a kalech. Alikvot vzorku je zaveden do grafitové tuby, kde je pomalu odpařením spálen a atomizován. Během stanovení se vyskytují chemické interference. Složení matrice vzorku může ovlivňovat analýzu. Z tohoto důvodu je nutné provést modifikaci matrice, musí být také provedena korekce pozadí. Stanovení se provádí na atomovém absorpčním spektrometru s výbojkou s dutou katodou nebo s bez elektrodovou výbojkou. Rozsah metody 0,2 – 4 µg/l, mez detekce 0,05 µg/l. Vzorky půd se do analýzy uchovávají při teplotě 4 °C.

**U.S. EPA 7950** Stanovení zinku pomocí atomové absorpční spektrometrie, spalovací metoda (FAAS). Metoda byla integrována do metody **U.S. EPA 7000 B:2008** Graphite Furnace Atomic Absorption (GFAA)

Metodika je aplikovatelná pro stanovení Zn v půdách, kalcích, 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 6200:2005** Field portable X-ray fluorescence spektrometry

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 stanovení*

### **Elektrochemické metody**

#### **Stanovení zinku pomocí diferenční-pulsní anodické stripovací voltametrie (DPSAV) podle Nedeltcheva et al., 2005**

Stanovení zinku probíhá technikou diferenční-pulsní anodické stripovací voltametrie. Voltametrická analýza se uskutečňuje pomocí rtuťové kapkové elektrody. Hodnoty pH jsou monitorovány pH-metrem. Základní elektrolytová směs je složena z roztoku 0,01M HCl a 0,10M NaCl.

Půdní vzorky (20 g) jsou extrahovány 50 ml roztoku (1M) dusičnanu amonného po dobu 2 hod. Pevná fáze se odstraní filtrací, roztok se upraví přidáním 0,5 ml koncentrované kyseliny dusičné a provede se mikrovlnné ošetření při 250, 400, 650 a 250 W po dobu 5 min. 15 ml nosného elektrolytického roztoku se vloží do elektrochemické buňky, kyslík se odstraní probubláním roztoku dusíkem (cca 10 min.) a provede měření. Poté se přidá 0,5 nebo 1 ml extraktu vzorku, kyslík se opět odstraní pomocí dusíku a měří se analytický signál pro zinek ve vzorku roztoku a blanku. Zinkové ionty se akumulují na rtuťové kapkové elektrodě při potenciálu -1,2 V se stripováním po dobu 60 s, poté následuje 20 s odpočinková perioda, potenciál se ustálí na hodnotě -0,7 V. anodický pík zinku se zaznamená na diferenční-pulsní voltametrii s pulsní amplitudou 50 mV, trvání pulsu 0,6 s a potenciál 10 mV/s. Obsah zinku je kvantifikován metodou standardního přídatku. Vzorky pro analýzu DPASV pro stanovení nemusí být nutně mineralizovány digescí. Zjistilo se, že organická hmota nezpůsobuje interference při stanovení zinku technikou DPSAV. DPSAV vykazuje dobré výsledky pro stanovení zinku. Touto technikou je v extraktech možné stanovit (při vhodných podmínkách) i obsah olova, kadmia. Pro měď technika není vhodná, neboť chloridy a organická hmota ovlivňují signál mědi.

### **Metody atomové spektrometrie**

#### **Stanovení zinku pomocí plamenové atomové absorpční spektrometrie (FAAS) podle Tuzen, 2003**

Půdní vzorky jsou vysušeny při teplotě 110 °C a upraveny na velikost zrn 200 mesh, poté jsou uskladněny do polyethylenových láhví do doby analýzy. Stanovení zinku je provedeno na atomovém absorpčním spektrometru s korekčním programem. Zdrojem záření je deuteriová výbojka. Atomizace se odehrává v plameni vzduch/acetylén, při rychlosti toku acetylénu 2 l/min., vzduchu 17 l/min., vlnová délka 213,9 nm. Vzorky půdy (0,5 g) jsou pro analýzu mineralizovány směsí kyselin chloristé a dusičné (3:1) o objemu 8 ml a přidáním koncentrované kyseliny chloristé o objemu 3 ml po dobu 6 hod. při teplotě 90 °C. Rezidua po mineralizaci jsou filtrována a rozpuštěna ve 25 ml deionizované vody (vzorky obvykle nejsou čiré). Místo „mokré mineralizace“ lze použít mikrovlnnou digesci, která

probíhá při tlaku 1 450 psi s maximální teplotou 300 °C v teflonových nádobkách. Mikrovlnná digesce zkracuje čas přípravy vzorku a vykazuje nižší standardní odchylkám zvyšuje bezpečnost. 0,25 g vzorku půdy se umístí do teflonové nádoby a digestuje se s 6 ml HCl (30%), 2 ml kyseliny dusičné (65%) a 2 ml kyseliny fluorovodíkové (40%) po dobu 26 min., po ochlazení se objem vzorku upraví na 25 ml deionizovanou vodou. Poté se vzorek použije pro stanovení obsahu zinku na FAAS. Detekční limit pro zinek v této technice je 0,02 µg/l.

### **Stanovení zinku pomocí atomové emisní spektrometrie s induktivně vázanou plasmou (ICP-AES) podle Sandroni et al., 2003**

Vzorky půdy jsou zpracovány mikrovlnnou digescí, která zvyšuje účinnost extrakce. Mineralizaci lze provádět pomocí směsi různých kyselin, např. HNO<sub>3</sub>-HCl, HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> a HF. Většinou je vyžadována kompletní mineralizace pro dosažení přesných a reprodukovatelných výsledků. 0,025 g půdy se smíchá v digesční nádobce se směsí 4 ml HNO<sub>3</sub> + 200 µl HF + 4 ml H<sub>2</sub>O a směs rozkládá v mikrovlnce s maximální silou 1 000 W a s teplotním rozsahem 0 až 300 °C a tlakovým 25 – 75 barů. Vzorky po digesci jsou rozředěny pro analýzu ICP-AES v poměru 1:10 5% kyselinou dusičnou. Analýza se uskutečňuje na emisním atomovém spektrometru s pneumatickým rozprašovačem a Scottovou rozprašovací komůrkou. Přístroj disponuje automatickým dávkovačem. Vlnová délka pro zinek je 213,857 nm. ICP-AES kalibrace se uskuteční za použití standardních kalibračních roztoků v koncentracích 1 – 10 µg/ml. Společně se zinkem lze stanovit i další prvky (např. Cu, Cd, V, Pb, Mg, Mn apod.), v tomto případě kalibrace vyžaduje multi-prvkový standardní roztok. ICP-AES poskytuje přesné a reprodukovatelné výsledky.

### **Stanovení zinku pomocí atomové absorpční spektrometrie s induktivně vázanou plasmou (ETV-ICP-AES) podle Záray et al., 1995**

Kombinace ICP-AES s elektrotermickým vypařováním (ETV-ICP-AES) je vhodnou technikou pro stanovení zinku, ale také arsenu, kadmia, rtuti. Ve srovnání s GFAAS je ETV-ICP-AES lepší technikou, neboť výsledky GFAAS závisí na velikosti částic. Možnost rozprášení suspenze za použití ICP-AES vyžaduje velikost částic 1 – 5 µm. Selektivita odpaření prvku z matrice půdy nebo sedimentu může být realizována za použití vhodného programu zahřívání grafitové pece. Potenciálním zdrojem ztrát par analytu jsou chladnější části ETV-komůrky a transport mezi grafitovou pecí a ICP. ETV (systém elektrotermického vypařování) je možné spojit s technikami ICP-MS (ETV-ICP-MS) nebo FAAS (ETV-FAAS). Ztráty analytu lze řešit pomocí chemických modifikátorů a fyzikálních nosičů pro odpařovaný analyt, společnou volatizací matricí komponentů. Vhodným chemickým modifikátorem je selenan sodný. Vypařování je možné aplikovat pouze na těkavé prvky. Grafitová pec pro odpařování byla zhotovena autory, do odpařovacího prostoru je možné dávkovat 100 µl roztoku, popř. prášku, dávkováno bylo 10 mg směsi – vzorek a grafitový prášek. Do grafitového odpařovače je zaveden argon (rychlost toku 130 ml/min) s obsahem par toluenu (1,3 mg/min). Zahříváním dochází k odpařování vzorku, páry vzorku se mísí s argonem. Pec odpařuje vzorek při 300 °C po dobu 60 sekund, poté dochází k odpaření při 800 °C, čas 20 sekund a při 1 900 °C po dobu 20 sekund. Plyn se částečně nasytí roztokem par petroletheru (3,8 mg/min.) ke zmenšení koroze, která vzniká při zahřívání vlivem kyslíkových nečistot obsažených v argonu. Páry aerosolu jsou rozředěny chladným argonem a transportovány do ICP prostřednictvím platové hadičky s vnitřním průměrem 5 mm. Velikost částic vzorku a prášku je 90 µm. Standardní roztoky se připravují v koncentracích 10 až 250 µg/ml, k roztokům se přidává Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (modifikátor).

## **Metody molekulové spektrometrie**

### **Stanovení zinku dithizonovou metodou podle Marczenko, 1986**

Jedná se o jednu z nejcitlivějších metod pro stanovení Zn. Molární absorptivita komplexu zinek-dithizonát v tetrachlormethanu při  $\lambda_{\max}=538$  nm je  $9,26 \times 10^4$ . Při třepání vodného zinkového roztoku (pH = 4 – 11) s tetrachlormethanem a dithizonem vzniká komplex zinek-dithizonát. Thiosulfáty se používají jako maskující činidla pro interferující ionty Cu, Ag, Hg, Bi, Pb a Cd, při pH = 4,0 – 5,5

(octanový pufr), thiosulfáty tvoří stabilní komplexy s výše uvedenými ionty. Thiosulfáty maskují také malá množství niklu a kobaltu. Při vyšších koncentracích interferujících kovů je vhodné přidat malá množství kyanidů jako maskujícího činidla. Přítomnost železa, hliníku a titanu se řeší použitím vinanu nebo citronanu. K mírně kyselému roztoku ( $\text{pH} = 2 - 3$ ) v dělicí nálevce, který obsahuje méně než 10  $\mu\text{g}$  zinku, se přidá 5 ml octanového pufru a 5 ml thiosíranového roztoku a směs se třepá s částí dithizonového roztoku v tetrachlormethanu, dokud (zelená) vrstva tetrachlormethanu nemění barvu. K roztoku v děličce přidáme 5 ml promývacího roztoku. Promýváme roztokem amoniaku (1 kapka koncentrovaného amoniaku v 25 ml vody). Růžový roztok se převede do 25 ml odměrné baňky, pokud není roztok čirý, přefiltrujeme jej a měříme absorbanci při 536 nm.

### **Stanovení zinku pomocí PAN (pyridylazonaftol) podle Marczenko, 1986**

1-(2-pyridylazo)-2-naftol tvoří se zinkovými ionty ( $\text{pH} = 5 - 11$ ) červené cheláty. Cheláty mohou být extrahovány chloroformem nebo jinými rozpouštědly. Molární absorptivita roztoku chloroformu komplexu zinek-PAN je  $5,2 \times 10^4$  při  $\lambda = 560$  nm. Selektivita metody se zvyšuje před-separací zinku, např. jeho extrakcí (s benzenem nebo xylenem) jako chloridového komplexu v přítomnosti vysokomolekulárních aminů. Interferující kovy železa, kadmia, mědi, olova, rtuti a molybdenu jsou maskovány jodidy, thiosíran, vlnany, kuprizonem (pro maskování mědi). K roztoku v separační nálevce se přidá 10 – 100 mg kyseliny askorbové a kyselina chlorovodíková, tak aby její konečná koncentrace v roztoku byla 2M HCl. Roztok se poté třepá se dvěma díly TOA (tri-n-octylamin) v benzenu po 1 min., poté stripujeme zinek s 10 ml 0,5M NaOH (čas třepání – 1 min.). K alkalickému roztoku (získanému výše), který obsahuje méně než 25  $\mu\text{g}$ , přidáme 0,5 g chloridu amonného a 2 ml roztoku PAN, vše třepeme dvěma částmi chloroformu, čas třepání 30 sekund. Poté přemístíme chloroformový extrakt do 25 ml odměrné baňky, rozředíme po značku a měříme absorbanci při 560 nm.

### **Literatura**

- 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.
- Nedeltcheva T., Atanassova M., Dimitrov J., Stanislavova L., 2005. Determination of mobile form content of Zn, Cd, Pb and Cu in soil extracts by combined stripping voltammetry, *Analytica Chimica Acta* 528, 143-146 pp.
- 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.
- Tuzen M., 2003. Determination of heavy metals in soil, mushroom and plant samples by atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal* 74, 289-297 pp.
- Záray G., Kántor T., 1995. Direct determination of arsenic, cadmium, lead and zinc in soils and sediments by electrothermal vaporization and inductively coupled plasma excitation spectrometry, *Spectrochimica Acta*, Vol.40, 489-500.