

## **Chrom a sloučeniny (jako Cr)**

V zemské kůře je obsah Cr okolo 100 mg/kg. Obsah v horninách značně kolísá. Cr se ve vyšším množství vyskytuje v ultrabazických horninách (peridotity až 2000 mg/kg), v bazických horninách je obsah nižší, cca 200 mg/kg. Nejnižší obsah Cr je v kyselých vyvěřelých horninách. Z metamorfovaných hornin obsahují nejvíce chromu serpentinity. Vysoký obsah chromu je typický také pro laterity, bauxity a pro uhlí. Chrom se v půdách může vyskytovat ve třech formách: ve třetím oxidačním stupni jako  $\text{Cr}^{3+}$  nebo v šestém oxidačním stupni  $\text{Cr}^{6+}$  jako  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$  a  $(\text{CrO}_4)^{2-}$ .  $\text{Cr}^{6+}$  je nejčastěji průmyslově využívanou formou chromu, kdy ochranné prostředky pro dřevo obsahují kyselinu chromovou a oxid chromový. Obě formy  $\text{Cr}^{6+}$  jsou značně závislé na pH. Ionty  $(\text{CrO}_4)^{2-}$  převažují při  $\text{pH} > 6$ , dichromany převažují při  $\text{pH} < 6$ . Dichromany vyvolávají větší zdravotní riziko než chromanové ionty.

Protože Cr je přítomno v půdách převážně ve formě aniontů, jsou  $\text{Cr}^{6+}$  asociáty vázány na povrchu půdních částic s pozitivním nábojem, jejichž počet klesá s rostoucím pH půd. Mobilita Cr v půdě závisí na pH, na rozložitelnosti půdní organické hmoty, na obsahu jílových minerálů a na oxidačně-redukčním potenciálu půdy. Většina chromu v půdě je přítomna ve formě  $\text{Cr}^{3+}$  ve strukturách oxidů železa a hliníku, které pro svoji podobnost iontového poloměru často zastupuje. Fe a Al oxidy adsorbují ionty  $\text{Cr}^{6+}$  v kyselém a neutrálním prostředí. Chrom ve formě  $\text{Cr}^{3+}$  je v zeminách poměrně stabilní ve formě hydroxidů, které se vytváří při pH v rozmezí 4.5 až 5.5.  $\text{Cr}^{3+}$  však vytváří komplexy s rozpustnými organickými ligandy, které zvyšují jeho mobilitu v půdách. Při stejném redox potenciálu alkalická reakce podporuje vznik  $\text{Cr}^{6+}$ , kyselá reakce vznik  $\text{Cr}^{3+}$ . Chromité ionty však v kyselém prostředí vytvářejí rozpustné komplexy, zatímco v alkalickém prostředí se srážejí jako hydroxidy a hydratované oxidy, které jsou omezeně rozpustné.

## **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 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 přidávek, dokud neustane šumění. Ke vzorku se 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 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: 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 přídavkem 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**

Existuje mnoho technik pro extrahování jednotlivých forem chrómu z půd. James et al. (1978) porovnal 5 rozdílných extrakčních činidel pro extrakci Cr(VI) z půd – destilovaná voda, fosfátový pufr (5mM K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/5mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH = 7), roztoky uhličitánů s hydroxidy (0,28M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/0,5M NaOH, pH = 11,8) s a bez zahřívání a roztoky hydroxidů (0,1M NaOH, pH = 13) se sonifikací. Z výše uvedených činidel je nejlepším činidlem roztok uhličitánů a hydroxidů, který je během extrakce zahříván při 85 °C.

Bartlett a James (1996) extrahovali Cr(VI) pouze deionizovanou vodou. 2 g na vzduchu vysušené půdy suspendovali s 25 ml deionizované vody. Suspenzi extrahovali 2 hod. za stálého míchání.

Extrakce Cr(VI) fosfátovým pufrem byla (Pettine et al., 2005) využita pro vzorkování půd v Itálii v oblasti Piedmontu. 2 g půdy rozemleté na jemný prášek bylo extrahováno 0,1M K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> s pH = 8,0 ± 0,1, extrakce probíhala 3 hod., za stálého míchání při pokojové teplotě. Suspenze se poté zfiltruje přes 0,45 μm filtr a použije se pro analýzu. Panichev et al. (2003) použil 0,1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> k extrakci Cr(VI) z půd – k 0,25 g půdy se přidá 25 ml 0,1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, směs se vaří 10 min., poté se filtruje a pak se půda promyje 0,1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Objem se upraví na 25 ml destilovanou vodou. Panichev et al.(2003), také testoval vyloučení Cr(VI) z půd pomocí třepání vzorku půdy (0,25 g) pouze s deionizovanou vodou po dobu 24 hod., suspenze byla probublána CO<sub>2</sub> po dobu 30 min. Grabarczyk et al., 2006 testoval využití pufru síranu

amonného s hydroxidem amonným pro extrakci Cr(VI). 200 mg půdního vzorku se extrahuje 10 ml pufru (síran amonný/hydroxid amonný) za míchání na magnetické míchačce při 40 °C. Pak se roztok ochladí a centrifuguje se 5 min., výluh se použije pro analýzu. Takto extrahovaný Cr(VI) lze stanovit pomocí adsorpční voltametrické analýzy. V pufru síran amonný/hydroxid amonný probíhá oxidace Cr(III) velmi pomalu a neovlivňuje stanovení Cr(VI). Koncentrace pufru neovlivňuje Cr(VI), zatímco teplota ano. Nejvyšší účinnost extrakce je spojena s teplotou 40 °C stejně tak je tomu i v případě extrakčního času. Během extrakce dochází cca asi 0,1% oxidaci Cr(III) na Cr(VI), která není statisticky významná.

## Metody stanovení

Největší přesnost, citlivost, rychlost a reprodukovatelnost poskytují metody HPLC (vysokoučinná kapalinová chromatografie) spojené s AAS (atomová absorpční spektrometrie), ICP – AES (atomová emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou), ICP – MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou) nebo toková injektáž (FIA). Ke stanovení chromu lze také úspěšně využít techniku AFS (atomová fluorescenční spektrometrie) a AAS – ETAAS (GFAAS – elektrotermální atomová absorpce). Pouze atomové absorpční, emisní (Prokish et al., 1994) a spojené techniky poskytují informace o celkovém množství chromu. Výše uvedené metody vyžadují úpravu vzorku, většinou digescí. Další vhodnou technikou nejen pro stanovení chromu je RTG (X) – fluorescence (XRF) a částicově indukovaná RTG emisní spektrometrie (PIXE). Z jednodušších metod pro stanovení jednotlivých forem chromu lze využít techniky voltametrické a spektrofotometrické. Voltametrické metody jsou vhodné pro speciaci chrómu (stanovení oxidačního čísla), neboť stanovení může být uskutečněno bez další separace nebo prekoncentrace vzorku a nabízí nízké detekční limity.

## 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/CD 15192** Soil quality – Determination of chromium (VI) in solid material by alkaline digestion and ion chromatography with spectrophotometric detection. *Zahájeno zpracování metodiky v EU.*

**ISO 11047:1998** Soil quality – Determination of cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, manganese, nickel and zinc. Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric methods. Zavedená 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 rozklad 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 7191 Stanovení chrómu ETA-AAS**, nahrazena v roce 2008 metodou **U.S. EPA 7010** Graphite Furnace Atomic Absorption (GFAA)

Technika je vhodná pro stanovení chrómu v půdách, kalech, sedimentech, odpadech a podzemních vodách. Vzorky před analýzou vyžadují digesci. Alikvot vzorku je dávkován do grafitové tuby, kde je pomalu odpařen, spálen a tonizován. Při stanovení se objevují chemické interference, interferuje vápník a fosfáty. Instrumentace – atomový absorpční spektrometr s chromovou s výbojkou s dutou katodou nebo bez elektrodové výbojky, jako nosný plyn se nesmí použít dusík. Rozsah 5 – 100 µg/l, mez detekce 1 µg/l, vlnová délka 357,9 nm. Vzorky se uchovávají při teplotě 4 °C do doby analýzy.

**U.S. EPA 7190 Chrom, direct aspiration** nahrazena v roce 2008 metodou **U.S. EPA 7000B** Flame atomic absorption spectrometry

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.

**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 (spektrofotometrické a fotometrické metody)**

Spektrofotometrické metody se často potýkají s problémy při měření jednotlivých forem chromu, jedná se především o problematiku interferujících prvků (např. železo, molybden,

vanad, rtuť apod.). Spektrofotometrické metody stanovení Cr(VI) a Cr(III) jsou založeny buď na reakcích s azobarvivy – pro vznik stabilního zbarvení vyžadují zahřátí nebo jsou založeny na oxidaci organických komponent a na tvorbě asociací s ionty. Extrakce chromu ze vzorků je prováděna pomocí různých rozpouštědel, čas extrakce a náročnost je různá. Obvykle využívaná rozpouštědla jsou toxická.

### **Spektrofotometrické stanovení chromu s methylenovou modří podle Kamburová et al. (1993)**

Stanovení chromu je založeno na reakci s methylenovou modří. Úprava vzorku půdy (4 g) se provádí spálením při 500 – 550 °C po dobu 3 hod. Po spálení se vzorek rozředí destilovanou vodou, koncentrovanou kyselinou sírovou a fluorovodíkovou. Interferující prvky – železo a hliník se ze vzorku odstraňují pomocí přidavku roztoku amoniaku (interferující kovy vytvoří sraženinu, která se odstraní). pH roztoku se upraví kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu 3. U části roztoku se provede oxidace Cr(III) na Cr(VI) přidáním 1M kyseliny sírové a manganistanu draselného (1 mg/ml), směs se nechá vařit. Poté se směs ochladí a upraví se nasyceným roztokem thiomocoviny a dusičnanu draselného. Objem nově vytvořeného roztoku se upraví na 25 ml. Tento roztok se použije pro stanovení obsahu chromu – pomocí 1,2M kyseliny chlorovodíkové, 0,0004M methylenové modří a nasyceného roztoku kyseliny askorbové, kyseliny vinné a fluoridu amonného. Fluorid amonný maskuje zbývající interferující ionty. Před vlastním spektrofotometrickým stanovením se přidá 10 – 12 ml destilované vody k výše připravené směsi, třepe se 1 min., a poté se přidají 3 ml 1,2-dichlorethanu. Roztok se přefiltruje – oddělí se organická fáze a měří se absorbance při 295 nm. Při tomto stanovení interferuje rtuť ( $Hg^{2+}$ ), která musí být odstraněna z roztoku, podobně jako vápník a sodík, které mohou být přítomny pouze v malých množstvích. Některé potenciálně interferující ionty mohou být maskovány vhodnými činidly. Technika i přes svoji složitost z hlediska přípravy a úpravy vzorku nabízí lepší selektivitu než difenylkarbazidová metoda, v níž interferují pětimocné ionty vanadu, šestimocné ionty molybdenu a třímocné ionty železa.

### **Stanovení chromu pomocí chloridu jodonitrotetrazolu a tetrazoliové violeti podle Kamburova (1993)**

Kationty tetrazoliových solí jsou využívány pro vytvoření spojení různých iontů s anionty pro stanovení kovů: Co, Zn, Au, Sb, Nb, Mo, W, Re, Tl a Ga. Pro stanovení chromu (Hála et al., 1966) se používá chlorid tetrazolia. Podle této metody je nejvhodnějším činidlem pro extrakci iontů chromu dichlormethan, ostatní rozpouštědla (chloroform, benzen, nitrobenzen, ether) neextrahují chrom. Vzniklý komplex iontů chromu a chloridu jodonitrotetrazolu má absorpční maximum při 230 a 250 nm. Intenzita sekundárního maxima je znatelně vyšší, z tohoto důvodu je využívána i v technice stanovení. Absorpční maximum iontů spojených s tetrazoliovou violetí je dosaženo při 230 nm. Maximální extrakce iontů chromu je dosažena po 30 sekundovém třepání, stabilita asociovaných iontů je 5 dní. Optimální koncentrace tetrazoliových solí je  $2 \times 10^{-5} M$  pro chlorid jodonitrotetrazolu a  $1 \times 10^{-5} M$  pro tetrazoliovou violet' (pro 3  $\mu g$  chromu). Acidita vodné fáze a povaha kyselin jsou důležité pro extrakci. Při stanovení s chloridem jodonitrotetrazolu interferují ionty Hg(II), Al(III), Ca(II), Na(I) a Br<sup>-</sup>, při stanovení Cr(VI) s tetrazoliovou violetí interferují ionty Hg(II). Jako maskující činidla se používají fluorid amonný, kyselina vinná a kyselina askorbová. Metodika využívající jodonitrotetrazol je selektivní v přítomnosti W(VI) a Mo(VI). Metoda s tetrazoliovou violetí je selektivní v přítomnosti iontů Fe(III) a V(V). Stanovení chromu v půdních vzorcích je prováděno spálením vzorku v peci při teplotě 550 °C, čas cca 3 hod. Poté je vzorek ochlazen, rozředěn destilovanou vodou, koncentrovanou kyselinou sírovou a fluorovodíkovou. Vzniklá směs se nechá odpařit na pískové lázni – pro odstranění par SO<sub>3</sub>. Zbytek po odpaření se rozpustí ve vodě a okyselí se HCl na pH = 3. Železo a hliník se v roztoku vysrážejí přidávkem amoniaku. Sraženina se odfiltruje a promyje destilovanou vodou, poté se filtrát odpaří na objem cca 20 ml, okyselí se kyselinou chlorovodíkovou (pH = 3) a doplní se na objem 25 ml vodou. Část roztoku se odebere a provede se oxidace Cr(III) na Cr(VI) přidávkem 1M kyseliny sírové a manganistanu draselného (1 mg/ml), poté se směs vaří 3 min. Po ochlazení se pak přidá nasycený roztok thiomocoviny a dusičnanu draselného a objem se upraví na 25 ml destilovanou vodou. Alikvot z tohoto roztoku se použije pro stanovení chromu pomocí přidavku 1,2M kyseliny chlorovodíkové a 0,0004M jodonitrotetrazolu (nebo 1,2M kyselina chlorovodíková a 0,0004M

tetrazoliové violeti) a 2 ml nasyceného roztoku askorbové kyseliny a fluoridu amonného. Směs se rozředí na objem 10 ml vodou, protřepe se s dichlorethanem, přefiltruje se a provede se vlastní spektrofotometrické měření – pro jodonitrotetrazolium při vlnové délce 250 nm, pro tetrazoliovou violet' při 230 nm.

### **Stanovení extrahovatelného Cr(VI) v půdách podle Rüdél et al., (1999)**

Tato metodika vychází z metody (německá norma DIN 38405, část 24) pro stanovení obsahu extrahovatelného (vyměnitelného) chromu v přírodních a v odpadních vodách. Extrakce Cr(VI) je z půdního vzorku prováděna třepáním půdy s roztokem síranu hlinitého a fosfátového pufru. Prevencí pro vznik interferujících reakcí je redukce oxidujících komponent pomocí siřičitanů. Nadbytečné siřičitany a silně redukující komponenty jsou oxidovány chlornanem. Chlornany jsou následně měněny po přidání chloridu sodného na chlor, který je z roztoku odstraňován. Po reakci Cr(VI) s 1,5-difenylnkarbazidem, který vytváří fialově-červeně zbarvený komplex s Cr(III), je provedeno fotometrické stanovení ( $\lambda = 550$  nm). Metodika umožňuje detekovat koncentrace Cr(VI) v půdách v rozmezí 0,2 – 25 mg/kg.

### **Stanovení chromu pomocí leukoxylen kyanolu FF (LXCFF) podle Revanasiddappa et al. (2003)**

Tato technika je vysoce citlivá a selektivní, založena je na oxidaci LXCFF na jeho modrou formu xylen kyanol FF Cr (VI) v prostředí kyseliny sírové (pH 1,2 – 2,4). Absorbance vytvořeného komplexu je měřena v octanovém pufru při 615 nm. Výhodou této techniky v porovnání s jinými je časová nenáročnost. V metodice je popsán vliv používaných kyselin, koncentrace činidla a pufru, vliv interferujících iontů a aplikace techniky pro různé environmentální vzorky. Z kyselin se nejlépe autorům osvědčila kyselina sírová, která vykazuje konstantní absorbanci při následujících podmínkách: Koncentrace 1M, pH= 1,2 – 2,4, při teplotě 90 °C po dobu 15 min. Optimální koncentrace LXCFF, která vede k maximální stabilitě je 0,5 ml 0,1% činidla na 10 ml reakční směsi. Konstantní a maximální hodnoty absorbance byly získány v rozsahu pH 3 – 4,6. Zvýšení pH nad 4,6 ovlivňuje stabilitu a citlivost. Interferující ionty Fe (III) jsou maskovány přidáním 1 ml 1% EDTA v průběhu extrakce vzorku. Interference Ce(IV), Mn(VII) a V(V) je omezena extrakcí Cr(VI) ve formě chloridu chromylu v 5 ml MIBK (především pro vzorky farmaceutik) po přidání 5M HCl. Metodika byla úspěšně testována pro vzorky půd, průmyslových odpadních vod, přírodních vod, farmaceutik a legované oceli.

Pro stanovení Cr(VI) se použije alikvot vzorku, obsahující 0,5 – 4,5  $\mu$ g Cr(VI). K alikvotu se přidá 1 ml 1M kyseliny sírové a 0,5 ml 0,1% LXCFF, směs se inkubuje 15 min. při 90 °C, poté se ochladí na pokojovou teplotu a obsah se doplní na objem 10 ml octanovým pufrům o pH 4, směs se promíchá a provede se měření při 615 nm. Stanovení Cr(III) se provede odebráním alikvotu o obsahu 0,5 – 4,5  $\mu$ g Cr(III), k němuž se přidá 0,5 ml nasyceného roztoku bromové vody a 4,5M KOH, směs se nechá 5 min. stát., poté se přidá 0,5 ml 2,5M kyseliny sírové a 0,5 ml 5% sulfosalicylové kyseliny, směs se promíchá. Poté se přidá 1M kyselina sírová o objemu 1 ml a 0,5 ml 0,1% LXCFF, směs se pomíchá a vloží se do vodní lázně vyhřáté na 90 °C na 15 min. Po ochlazení se objem vzorku doplní octanovým pufrům (pH 4) a provede vlastní spektrofotometrické měření při vlnové délce 615 nm.

### **Kombinované metody pro stanovení jednotlivých forem Cr**

#### **Stanovení Cr(III) a Cr (VI) pomocí iontové chromatografie spojené s atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (IC – ICP – AES) podle Prokisch et al., 1994**

IC – ICP – AES umožňuje rychlé stanovení, separaci a detekci Cr(III) a Cr (VI). Tato kombinovaná metoda poskytuje spolehlivé a reprodukovatelné výsledky. Měření trvá přibližně 3 min. a vyžaduje velice malý objem vzorků (cca 50  $\mu$ l). Spojení ICP – AES je využíváno jako vysoce selektivní detekční metoda pro prvky v rámci IC (iontová chromatografie). Technika je vhodná pro měření Cr(III) a Cr (VI) v půdách. Detekční limity pro Cr (III) a Cr(VI) jsou 0,25 a 0,27  $\mu$ g/g.

## **Voltametrie pro stanovení jednotlivých forem chromu**

### **Voltametrické stanovení Cr(VI) v přítomnosti Cr(III) a huminových kyselin podle Korolczuk (2000).**

Tato technika umožňuje velmi citlivé a selektivní stanovení Cr(VI) v přítomnosti Cr(III) a huminových kyselin. Půdní výluhy podobně jako přírodní vody obsahují huminové substance, které interferují se stanovením Cr(VI). V elektrochemických metodách interference huminových substancí je připisována kompetitivní adsorpci mezi huminovými substancemi a zájmovým komplexem nebo redukcí Cr(VI) huminovými látkami. Přítomnost huminových kyselin (Sule, 1996), u jiných metod, může ovlivňovat separaci. Separace dvou valenčních stavů chromu (Cr III a Cr VI) je obvykle prováděna pomocí iontově-výměnných pryskyřic. Separace na výše zmíněných kolonách obvykle vede k vyšším výtěžkům Cr (VI) a k menším výtěžkům Cr(III). Příčiny nedokonalé separace jsou připisovány vzniku ligandů a komplexů huminových kyselin s chromem. Relativní standardní odchylka je  $1 \times 10^{-8}$  mol/l Cr (VI) je 5,2 % (n = 5). Detekční limit je  $6 \times 10^{-11}$  mol/l.

### **Katalytické absorpční voltametrické (CAAdSV) stanovení Cr(VI) v extraktech EDTA podle Grabarczyk (2006)**

Katalytická absorpční voltametrická procedura umožňuje stanovit Cr (VI) v extraktech EDTA. EDTA ve výluzech půd (odpadů) maskuje přítomnost Cr (III) vytvořením komplexu Cr(III) – EDTA, čímž usnadňuje stanovení Cr(VI). Vzniklý komplex EDTA – Cr není adsorbován na elektrodu, a tím neovlivňuje signál Cr(VI). Detekční limit je  $7 \times 10^{-11}$  mol/l, relativní standardní odchylka pro koncentraci Cr (VI)  $2 \times 10^{-9}$  mol/l byla 5,1 % (n = 5).

## **Metody atomové spektrometrie pro stanovení chromu**

### **Stanovení Cr(VI) elektrotermickou atomovou absorpční spektrometrií (ETAAS, ET – AAS, GFAAS) podle Panichev et al. (2008)**

Tato technika stanovení Cr(VI) je založena na vyluhování chromu 0,1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a jeho následném stanovení elektrotermickou atomovou absorpční spektrometrií (ETAAS). Díky relativně velkému množství uhličitanu sodného, musí být optimalizován čas pyrolýzy a úroveň (stupeň) atomizace k minimalizaci ovlivnění matrice. Limit detekce pro stanovení Cr(VI) je 0,024 µg/g vzorku.

### **Stanovení chromu (manganu a vanadu) elektrotermickou atomovou absorpční spektrometrií (ETAAS, ET – AAS) se Zeemanovým efektem (korekční systém) podle Mierzwa et al., (1998)**

ETAAS je velice často využívána především pro kašovité vzorky, technika poskytuje dobré analytické výsledky. Mezi limitující faktory metodiky patří homogenita a vysoká hustota kaše, problémy s adekvátní kalibrací a koncentrace kaše. Vzorek půdy je rozemlet v mlýnku na částice o velikosti 50 µm. 1 – 4 mg pomletého vzorku se smíchá se 4% (w/v) kyselinou dusičnou a 0,004% Triton X-100 v polyethylenové nádobce (objem 2,5 ml). Vzorek a připravený standard jsou poté transferovány do dávkovače a transportovány do grafitové tuby. Teplotní předošetření a atomizační teploty prvků musí být před stanovením optimalizovány (absorbanční hodnoty a píkové profily musí být také brány v úvahu). Kompletní pyrolýza vzorku je dosažena ve dvou krocích – první krok při 400 °C a druhý krok byl optimalizován individuálně pro stanovovaný prvek. Optimální podmínky pro chrom – vlnová délka 425,4 nm, spektrální šířka 0,70, proud 25 mA, teplota sušení 25 °C, teplota před-ošetření 400 °C, atomizace teplota 2550 °C, plyn – argon, objem vzorku 20 µl.

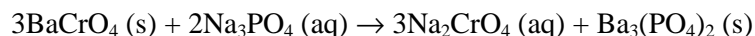
### **Stanovení Cr(VI), Cr (III) a celkového chromu elektrotermickou atomovou absorpční spektrometrií (ETAAS, ET – AAS) podle Madiwana (2008)**

ETTAS umožňuje stanovit koncentrace Cr(VI) s hodnotou 0,07 µg/g. Vyluhování šestimocného chromu bylo provedeno pomocí Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, s velmi malou navázkou půdy (cca 0,25 g). Výluh se po filtraci použije pro stanovení Cr(VI) před vlastním stanovením se naředí a znova se zfiltruje.



Zachycená sraženina se využívá pro stanovení Cr(III). Sraženina se digestuje směsí kyselin (HNO<sub>3</sub>, HF a HCl), po digesci se rozředí vodou a použije se pro analýzu ETAAS.

Stanovení celkového obsahu chromu se provádí z nové navážky půdy (0,25 g), směs se digestuje směsí kyselin (dusičná, chlorovodíková a fluorovodíková), poté se naředí deionizovanou vodou a použije se pro analýzu ETAAS. Hlavní výhodou metody je spotřeba malého množství vzorku a chemikálií pro analýzu. Technika využívá vhodné rozpouštědlo pro loužení a separaci Cr(VI) a Cr(III) – Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Loužení transformuje nerozpustné komponenty Cr(VI) jako BaCrO<sub>4</sub> na rozpustnou formu souhlasně s následující rovnováhou:



Procedura (Svehla, 1996) odstraňuje všechny kovy, zahrnující Cr(III) jako nerozpustné fosfáty, oxidy nebo hydroxidy. Po filtraci roztok obsahuje pouze nerozpustné formy solí Cr(VI). Chrom existuje v různých oxidačních stavech od 0 do +6, ale v pevných látkách a v půdách se přirozeně vyskytuje v oxidačních stavech +3 a +6. Proto tedy po ošetření Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, všechny Cr(VI) přechází do roztoku a zbývající chrom ve sraženinách je ve formě Cr<sup>3+</sup>, tedy digescce sraženiny vede k jeho stanovení. Cr(III) se během vyluhování neoxiduje na Cr(VI) díky nepříznivému vysokému pH (~12).

### **Stanovení chromu v půdách pomocí atomové absorpční spektrometrie s elektrotermální atomizací (GFAAS, ETAAS) podle Dobrowolski (1996)**

GFAAS je známá také jako elektrotermální atomová absorpční spektrometrie. Jedná se o velice rychlou a vhodnou metodu pro stanovení stopových prvků v prostředí a v geochemických vzorcích a v půdách. Kašovitě vzorky před injektáží vyžadují homogenní distribuci pevných částic. Před uvedením vzorku do pece, musí být kaše stabilizována nebo smíchána bezprostředně před analýzou. Stabilizační činidla způsobují nekompletní dodávku vzorku (Miller – Uhli, 1988) vzhledem k vysoké viskozitě. GFAAS (Hinds et al., 1987) byla úspěšně aplikována pro různé typy půd.

Půda pro přípravu kaše byla rozemleta na vibračním mlýnku, účinnost mletí po 15 min. dosahovala velikosti částic 20 μ u 60 – 70 % vzorku. Kaše byla poté připravena v polyethylenových nádobách, před měřením byla kaše homogenizována ultrazvukem, vybaveným titanovým koncentrátorem. V průběhu stanovení může dojít k interferencím, díky přítomnosti křemene a oxidů Fe – Mn. Problémy se objevují především při atomizaci při vyšších teplotách. Vysoké koncentrace chromu v půdních vzorcích způsobují nemožnost využít primární rezonanční linii (čáru), musí se tedy použít alternativní méně citlivá linie. Optimální podmínky pro stanovení chromu jsou následující: vlnová délka 357,9 nm, spektrální šířka 0,7 nm, plyn – argon, teplota atomizace 2500 °C, teplota sušení 105 °C, teplota zpopelnění 1200 °C, dávkování vzorku 20 μl, integrační čas 5 s. Při teplotách popelnatění nad 1300 °C dochází ke snížení absorpčního signálu. Ve stanovení neinterferují chloridy, pokud teplota zpopelnatění je 1200 °C a teplota atomizace je 2500 °C. Disperzivní médium kaše ovlivňuje absorbační signál. Z tohoto důvodu musí být kaše stabilizována, nejlépe 5 % kyselinou dusičnou. Přítomnost kyseliny dusičné vede k extrakci analytu do kapalné fáze kaše. V případě, že půdy obsahují velké množství křemenných částic, je vhodné vždy kaši upravit pomocí ultrazvuku, před vlastní injektáží vzorku.

### **Metody RTG-fluorescence**

#### **Stanovení chromu pomocí TTPIXE (protonem indukovaná RTG emise) podle Rajander et al., (1999).**

Metoda PIXE je prakticky nedestruktivní citlivá metoda studia prvkového složení látek. PIXE (Rajander et al., 1999) je zvláště vhodná pro měření a monitorování stopových prvků v půdách (Cr, Cu a As). K jejím výhodám patří multiprvkový charakter a přesnost. Relativní standardní odchylka pro 7 analýz je v rozmezí 5 – 15 %. Měření probíhá (<http://www-troja.fifi.cvut.cz/~voltr/popul/index.html>) nejčastěji ve vakuové komoře. Vzorek je bombardován svazkem urychlených iontů, nejčastěji protonů. Princip metody spočívá v tom, že při průletu iontu vzorkem je z některé vnitřní energetické hladiny (K nebo L) některého atomu vyražen elektron a na jeho místo "přeskakuje" jiný elektron z hladiny vyšší.

Při tomto "přeskoku" je s určitou pravděpodobností vyzářen foton o energii rovné rozdílu energií hladin, mezi kterými došlo k přeskoku. Jelikož každý prvek má vlastní charakteristické uspořádání energetických hladin, dá se z naměřených energií takto vzniklých fotonů zjistit z jakého prvku fotony pocházejí. Vyzářený foton může být zachycen detektorem (nejčastěji je používán Si(Li) detektor) v němž je převeden na elektrický signál o amplitudě úměrné energii fotonu. Takto získaný signál se dále zpracovává elektronicky, je zesilován, tvarován a následně v AD převodníku převeden na číslo úměrné jeho amplitudě. Měření emisního spektra vypadá tak, že po nějaký čas, asi tak 5 až 15 minut, se v mnohokanálovém analyzátoru přičítají pulsy do paměťových kanálů (širokých cca 10 eV) odpovídajících energiím měřených fotonů. Vznikne nám tím tedy spektrum v podobě histogramu. Ze spektra můžeme vyhodnotit jaké prvky a v jakém množství obsahuje daný vzorek.

## Literatura

- Dobrowolski R., 1996. Determination of Ni and Cr on soils by slurry graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* 51, 221-227 pp.
- Kamburova M., 1993. Spectrophotometric determination of chromium with iodinitrotetrazolium chloride and tetrazolium violet, *Talanta*, Vol. 40, No. 5, 707-711 pp.
- Kamburova M., 1993. Spectrophotometric determination of chromium (VI) with methylene blue. *Talanta* Vol. 40, No.5, 713-717 pp.
- Korolczuk M., 2000. Voltammetric determination of trace of Cr(VI) in the presence of Cr(III) and humic acid, *Analytica Chimica Acta* 414, 165-171 pp.
- Mandiwana K.L., 2008. Rapid leaching of Cr(VI) in soil with Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in the determination of hexavalent chromium by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Talanta* 74, 736-740 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.
- Panichev N., Mandiwana G., Foukaridis G., 2003. Electrothermal atomic absorption determination of Cr(VI) in soil after leaching of Cr(VI) species with carbon dioxide. *Analytica Chimica Acta* 491, 81-89p.
- Panichev N., Mandiwana K., Kataeva M., Siebert S., 2005. Determination of Cr(VI) in plants by electrothermal atomic absorption spectrometry after leaching with sodium carbonate, *Spectrochimica Acta Part B* 60, 699-703 pp.
- Rajander J., Harju L., Lill J.-O., Saarela K.E., Lindroos A., Fresenius S.J., 1999. Monitoring of chromium, copper and arsenic in contaminated soils using thick-target PIXE, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150, 510-515 pp.
- Revanasiddappa H., Kiran Kumar T.N., 2003. A highly sensitive spectrophotometric determination of chromium using leuco Xylene cyanos FF, *Talanta* 60, 1-8 pp.
- Rüdel H. and Terytze K., 1999. Determination of extractable chromium (VI) in soils using a photometric method, *Chemosphere* Vol. 39, No.4, 697-708 pp.