

Olovo a sloučeniny (jako Pb)

Zdrojem olova v životním prostředí jsou emise, ale také agrochemikálie (fosforečná hnojiva vyrobená z afrických fosfátů a insekticidy). Značné množství Pb je přirozeného původu jako konečný produkt radioaktivního rozpadu a jako produkt zvětrávacích procesů při půdotvorném procesu. Olovo je obsaženo ve velkém počtu minerálů, protože má podobný iontový poloměr jako křemík a draslík, je ve strukturních mřížkách četných draselných minerálů (biotit, muskovit, živce). Nahrazuje i vápník v některých silikátech. Pb je nejvíce zastoupeno v kyselých vyvěřelých horninách, směrem k ultrabazickým horninám jeho obsah klesá. Nejvíce se vyskytuje v jílech a břidlicích, protože je při zvětrávání sorbováno jílovými minerály a oxidy železa a manganu. Průměrně je v půdách 5 – 50 mg/kg Pb.

Ve srovnání s ostatními těžkými kovy má olovo v půdách velmi nízkou mobilitu. Olovo se v půdách vyskytuje v třech formách: Pb^0 , Pb^{2+} a Pb^{4+} , ve formě síranů nebo karbonátů. Olovo se akumuluje v povrchové vrstvě (většinou do hloubky 3 až 5 cm) – sorpce na humus, koncentrace se s hloubkou snižuje. Sorpce olova humusem je pevnější než jílovými minerály, z nichž nejúčinnější je kaolinit. Fulvokyseliny půdního humusu mohou naopak olovo chelatizovat a tak zvyšovat jeho pohyblivost v půdě. Důležitou schopnost imobilizovat Pb v půdách mají hlavně organické látky. Schopnost sorpce olova v půdách se zvyšuje s rostoucím pH, kationtovou výměnnou kapacitou a s rostoucím množstvím organického uhlíku, v závislosti na Eh a na obsahu fosforečnanů.

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 přidavkem HNO_3 . 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 NH₄NO₃.

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 HNO₃ a H₂O₂. 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. HNO₃ 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_3 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_3 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_3 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 přidavkem HF . K 0,5 g vzorku se přidá 9 ml HNO_3 a 3 ml 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 HCl a H_2O_2 . Po ochlazení a filtraci je vzorek doplněn na požadovaný objem a analyzován.

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 extrakce/rozkladu

Extrakce olova podle Kawamura et al., 1999

Vzorky po usušení (teplota $105\text{ }^\circ\text{C}$) jsou před-ošetřeny mikrovlnnou digescí: 50 mg vzorku je smícháno se 2 ml 60% kyseliny dusičné, 0,5 ml 48% kyseliny fluorovodíkové a 0,5 ml 60% kyseliny chloristé. Po skončení digesce jsou vzorky odpařeny do sucha na varné desce a rezidua jsou rozpuštěna v 10 ml 1M kyseliny dusičné a filtrovány přes celulosový filtr. Roztok je upraven 1M kyselinou dusičnou tak, aby obsahoval max. 20 $\mu\text{g/l}$ olova. Tento roztok se použije pro analýzu, nejlépe ICP – MS.

Metody stanovení

Stanovení olova ve vzorcích půd může být provedeno pomocí různých jednoduchých i složitějších a technicky náročnějších metod zahrnujících: voltametrii (anodická stripovací voltametrie, pulsní diferenční voltametrie), RTG – fluorescenci, atomovou absorpční spektrometrii, atomovou emisní spektrometrii s excitací v indukovaně vázané plazmě, neutronovou aktivační analýzu apod. Volba vhodné analytické techniky pro stanovení kovů zvláště v ultrastopových úrovních závisí na selektivitě, citlivosti, detekčním limitu, době analýzy a na nákladech dané techniky. Diferenční pulsní anodická stripovací voltametrie (DPASV) je vhodnou technikou pro stanovení ultrastopových množství kovů. K jejím výhodám patří nízké pořizovací a provozní náklady, zvláště vhodná (Waller a Pickering, 1990) je pro stanovení oxidačních stavů prvků. K jejím nevýhodám patří (Vydra et al., 1976) omezený počet stanovení těžkých kovů – technika vyžaduje přítomnost stanovovaných kovů ve formě amalgámu. Metody FAAS a ETAAS (GFAAS) jsou samotné málo citlivé nebo neselektivní. Neselektivnost je dána interferencemi matrice. Tyto interference mohou být odstraněny zkoncentrováním a separací vzorku, nejčastěji dochází k online spojení s technikami FI (FI – FAAS)

za použití speciálně upravených kolon (např. chromosorb s dithiokarbamátem apod.). Pro zlepšení citlivosti se u techniky ETAAS se používají různé modifikátory (např. zirkonium).

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.

0239.2 U.S. EPA Lead AAS, Furnace. Zdroj EPA Report 600/4-79-020.

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 7420 Lead (Atomic Absorption, Direct Aspiration, nahrazena v roce 2008 metodou **U.S. EPA 7000B** Flame Atomic Absorption Spectrophotometry

Metodika je aplikovatelná pro stanovení mědi v půdách, kalcích, sedimentech, průmyslových odpadech, v odpadech a ve vzorcích vod. Vzorky před stanovením vyžadují digesti. 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 7421 Lead, Atomic Absorption, Furnace Technique, nahrazena v roce 2008 metodou **U.S. EPA 7010:2008 Graphite Furnace Atomic Absorption (GFAA)**

Metodika je aplikovatelná pro stanovení Pb 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. 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 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

Pro spektrofotometrické stanovení olova se používají různá činidla, např. 2-(salicylideneamino)benzenthiool, N-(4-chlorofenyl)benzohydroxaminová kyselina, morfin-4-karbodithioát apod. Spektrofotometrické metody limituje mnoho faktorů, např. kontrola teploty, dlouhá doba extrakce a interference iontů.

Spektrofotometrické stanovení olova v půdách pomocí ligandu pyridin-2-acetaldehyd salicyloyhydrizonu (PASH) podle Bale et al., 1995

Tato technika je velice citlivá, rychlá a jednoduchá ve srovnání s jinými metodami se v ní neobjevují interference. Pyridin-2-acetaldehyd salicyloyhydrizonu (PASH) se dříve využíval pro extraktivní spektrofotometrické stanovení pětimocného vanadu, třímocného železa, dvoumocného niklu, třímocného paladia, dvoumocné mědi a třímocného ruthenia. PASH reaguje s Pb (II) za vzniku žluto-zeleného barevného komplexu v chloroformu.

Ligand PASH je syntetizován reakcí pyridin-2-acetaldehydu a salicylylhydrazinu. Olovo ze vzorku půd je extrahováno roztokem chloridu lithia (koncentrace 0,1 – 1,4M) s 0,05% PASH v chloroformu. Při pH = 8,6 – 9,3 je dosažena maximální účinnost extrakce. Optimální koncentrace chloridu lithia a PASH jsou 0,8M a 0,05%. Vytvořený barevný komplex je stabilní po dobu 40 hod. Nejvýhodnějším rozpouštědlem pro extrakci Pb(II) s PASH je chloroform. 1 g půdy vysušené na vzduchu se dá do kádinky, přidá se 15 ml lučavky královské a 2 ml kyseliny chloristé, vzniklá směs se zahřívá do sucha. Proces se opakuje tak dlouho, dokud se nevytvoří bílá rezidua. Rezidua se rozpustí v 30 ml 5M HCl a filtrují se před Whatmanův filtr. Nerozpuštěný materiál na filtru se promyje 30 ml destilované vody a objem filtrátu se upraví na 100 ml vodou. 1 ml tohoto roztoku se poté použije pro stanovení olova. K 1 ml roztoku se přidají 2 ml 4M chloridu lithia a 2 ml tlumivého pufru (pH = 9, vodný roztok NH₃ (1:1) upravený 4M HCl. Fe(III) se maskuje přidáním 3 ml 2M citronanu sodného. Objem směsi se doplní na 10 ml a extrahuje se s 10 ml 0,05 % roztoku PASH po dobu 1 min v dělicí nálevce. Po separaci dvou vrstev se změří absorbance organické vrstvy ($\lambda = 380$ nm). Koncentrace olova se zjistí pomocí kalibrační křivky vytvořené pomocí dusičnanu olovnatého.

Spektrofotometrické stanovení olova pomocí 2,5-dimerkapto-1,3,4-thiadiazolu (DMTD) podle Jamaluddin Ahmed et al., 2001

DMTD metoda je velice jednoduchá, ultracitlivá, selektivní neextraktivní technika pro spektrofotometrické stanovení stopových množství olova. DMTD reaguje v mírně kyselém vodném prostředí (0,0015 – 0,01M HCl) s dvoumocným olovem a poskytuje zeleno-žluté cheláty, které mají absorpční maximum při 375 nm. Absorbance je stabilní 24 hod.

K analýze se použije 100 g na vzduchu usušeného, homogenizovaného vzorku půdy, který se umístí do Kjehdalovy baňky. Vzorek se digestuje v přítomnosti oxidačních činidel podle Jacsona (1965).

Poté se obsah láhve filtruje do 25 ml odměrné baňky a neutralizuje se roztokem NH_4OH , a doplní se po rysku destilovanou vodou. Alikvot (1 – 2 ml) se přemístí do 10 ml odměrné baňky a přidá se vypočtené množství 0,005M HCl, které je potřebné pro dosažení acidity 0,0015 – 0,01M HCl, poté se přidá 1 – 2 ml 0,01% (m/v) vinanu nebo thiokyanidu jako maskujícího činidla. Z vodného roztoku se odebere 0,1 – 1 ml, který obsahuje 1 – 400 μg olova se smíchá s 1:60 až 1:180 násobným nadbytkem DMTD (doporučuje se 1 ml 0,00442M DMTD) v 10 ml odměrné baňce. Následuje přidání 0,3 – 2 ml (doporučuje se 1 ml 0,0005M) kyseliny chlorovodíkové. Směs se doplní destilovanou vodou. Po 1 min. se provede změření absorbance při 375 nm.

Nejvhodnější kyselinou pro analýzu Pb (II) pomocí DMTD je kyselina chlorovodíková. Maximální a konstantní absorbance je získána pro 0,005M kyselinu chlorovodíkovou při objemu 0,3 – 2 ml při pokojové teplotě 25 ± 5 °C. Mimo tento rozsah, acidita snižuje absorbanci. Metoda je velice přesná, standardní odchylka ($n = 5$) je 0 – 2 % pro koncentrační rozsah Pb (II) 1 – 400 μg v objemu 10 ml. Interferující ionty mědi, stříbra a bismutu jsou maskovány vinanem nebo thiokyanidem. Metoda je otestována pro velké množství vzorků – ocel, environmentální vzorky vody, půdy a pro biologické vzorky. Výsledky spektrofotometrických analýz biologických vzorků jsou shodné s výsledky analýz pomocí AAS.

Stanovení olova pomocí dithizonu podle Marzzenko, 1986.

Reakcí mírně alkalického nebo neutrálního roztoku olova s dithizonem se vytváří růžově-červené komplexy dithizonátu olova, které jsou rozpustné v tetrachloru, chloroformu a benzenu. Optimální pH pro extrakci olova je 7 – 10. Stanovení se poté provádí při $\lambda = 520$ nm. Roztok je poměrně stabilní, ale nesmí být umístěn na přímém slunci. Vzorek obsahující méně než 50 μg olova se smíchá s 3 ml roztoku vinanu, pH se upraví na hodnotu 8 a směs se transportuje do děličky. Přidá se 1 ml hydroxylaminu a 1 – 2 ml roztoku KCN (množství KCN závisí na množství kovů, které mají být maskovány) a část roztoku dithiazonu (přidává se tak dlouho dokud se neobjeví růžové zbarvení). Směs se protřepe a ponechá se k ustálení dvou fází. Růžová fáze se oddělí a promyje se vodou, poté se transferuje do 25 ml odměrné baňky a rozředí se po značku tetrachlormethanem a použije se pro stanovení.

Stanovení olova pomocí pyridalyzoresorcinolu (PAR) podle Marzzenko, 1986

4-(2-pyridylazo)resorcinol poskytuje s dvoumocným olovem v mírně alkalickém roztoku červené cheláty. Interferující ionty Ag, Hg, Cu, Cd, Zn, Co, Zn mohou být maskovány kyanidy. Selektivita metody může být zvýšena předběžnou izolací olova. Extrakce olova ve formě jodidových komplexů je účinnou metodou pro separaci interferujících kovů. Železo (III) a některé kovy mohou být separovány extrakcí jako thiokyanátové komplexy. K roztoku vzorku o koncentraci olova menší než 100 μg se přidá dostatečné množství kyseliny chlorovodíkové (1,7M), tak aby koncentrace výsledného roztoku byla 5%. Poté se přidají 2 ml 20% NH_4SCN a roztok se protřepe s 10 ml MIBK. Promytý extrakt s 10 ml 1,7M HCl obsahuje 0,7 g KI. K roztoku MIBK v děličce se přidá 10 ml pufru (26 g NH_4Cl se rozpustí ve vodě, přidá se 85 ml koncentrovaného amoniaku a rozředí se vodou na 1 l), 1 ml 5% roztoku KCN a 1 ml PAR roztoku, směs se třepe 30 s. Poté se transferuje čirý roztok do 25 ml odměrné baňky. Organická fáze se třepe s 5 ml pufru a vodná fáze se umístí do 25 ml odměrné baňky, zde se vodná fáze rozpustí vodou po značku, promíchá se a měří se absorbance při 520 nm.

Metody atomové spektrometrie

Stanovení olova pomocí FAAS (plamenová atomová absorpční spektrometrie) s extrakcí olova pomocí membránových filtračních technik podle Shamsipur et al., 2000

Jedná se o rychlou, snadnou techniku pro selektivní separaci a koncentrování stopových množství olova. Pevná fázová extrakce (SPE) je velmi často využívána jako atraktivní alternativa ke klasickým extrakčním metodám s rozpouštědly. Modifikované membránové disky s oktadecyl křemíkem a derivátem bis(antrachinon)sulfidem (BAS) jsou využívány pro selektivní extrakci a zkoncentrování olova ze vzorků půd a vod. Hydroxyl-deriváty 9,10-antrachinonu jsou schopné tvořit stabilní komplexy s alkáliemi, komplexy s Pb^{2+} jsou jedny z nejstabilnějších. BAS je vysoce selektivním

čínidlem pro modifikaci membránových disků s oktadecyl křemíkem. BAS vykazuje velkou selektivitu pro Pb^{2+} i v přítomnosti jiných přechodných a těžkých kovů, alkalických kationtů a kovů alkalických zemin. Metoda je rychlá z hlediska extrakce a separace. Detekční limit pro Pb^{2+} je 50 ng/l. 1g velmi jemně pomletého vzorku půdy, vysušeného při 110 °C se vloží do 250 ml kádinky, přidá se 10 ml koncentrované kyseliny dusičné. Směs se zahřívá do vysušení. Po vysušení a ochlazení na pokojovou teplotu, se přidá dalších 10 ml kyseliny dusičné a proces se opakuje. Poté se přidá 10 ml kyseliny chlorovodíkové a směs se zahřívá do vysušení. Po ochlazení se rezidua rozpustí v 10 ml 1M HCl a roztok se filtruje za použití výše zmíněného filtru. K vymytí zadržovaných komplexů olova se používá 1M kyselina octová v objemu 5 ml, možné je použít 0,5M kyselinu octovou. Vzorek se poté neutralizuje 1M NaOH a rozředí se po značku vodou a provede se determinace pomocí FAAS.

Stanovení olova pomocí FI – FAAS (plamenová atomová absorpční spektrometrie) s využitím diethyldithiokarbamátu a kolon Chromosorb podle Elci et al., 2000.

Metoda využívá pevnou fázovou extrakci, olovo se zachytává ve formě diethyldithiokarbamátu na miniaturní koloně Chromosorb 102 z tlumivých pufrů. Praveen et al. (2007) pro zlepšení přesnosti a citlivosti FI – FAAS použil dithiokarbamát a diethylamonný dithiokarbamát (DDTC) jako sorbent na pryskyřici v koloně. Determinace olova je uskutečněna pomocí FAAS (plamenová absorpční spektrometrie), která je v zásadě jednoduchou, vhodnou a rychlou technikou. Problémy s použitím FAAS pro stanovení olova se mohou vyskytovat u vzorků s nízkými obsahy Pb. To je důvodem pro zkoncentrování nebo separaci stanovovaného prvku, které vedou k zlepšení detekčního limitu FAAS. Dalším řešením je možné spojení injekčních technik (FI) pro zkoncentrování a separaci s FAAS nebo použití pevné fázové extrakce (SPE). Mezi nejpoužívanější SPE patří oxid křemitý, aktivovaný uhlík, celulosa a amberlit XAD – 8. Obecně nejvhodnější je používat hydrofobní pevnou fázi pro zadržení nepolárních derivátů cílového analytu.

Vzorky půdy jsou v této metodě upravovány mikrovláknou digescí. 100 mg půdního vzorku se digestuje s 5 ml kyseliny dusičné a 1,5 ml kyseliny fluorovodíkové při 240 W po dobu 10 min. Digesce se provádí dvakrát. Poté byl vzorek ochlazen v digestoři, po ochlazení se vzorek znovu ozařuje dvakrát (cca 10 min.). Poté se obsah rozředí destilovanou vodou na objem 50 ml v polyethylenové baňce. Pro stanovení olova se použije 1 nebo 2 ml původního 50 ml roztoku neutralizovaného amonným roztokem, a poté se rozředí na objem 50 ml. Následuje přidání 10 ml tlumivého roztoku (pH = 9) a 100 μ l 0,5 % (m/v) DDC. Vzorek a standard je poté zaveden k FI. V před-koncentračním kroku, vzorek obsahující komplex olovo-DDC v tlumivém roztoku je pumpován rychlostí 2,2 ml/min. Poté je veden k rozprašovači spektrometru.

Stanovení olova pomocí FAAS (plamenové atomové absorpce) s pevnou fázovou extrakcí podle Melek et al., 2006

Jedná se o podobnou metodu s Elci et al., (2000). Hlavní rozdíly jsou: Metodika (Melek et al., 2006) využívá Dowex Optipore V – 493 kolony s dibenzylthiokarbamátem jako adsorbentem pro vznikající cheláty olova a nepoužívá FI. Měření je vykonáváno pomocí atomového absorpčního spektrometru s plamenem vzduch/acetylén. Pevné vzorky (1 g) pro analýzu jsou upravovány mikrovláknou digescí s 8 ml kyseliny dusičné, 2 ml peroxidu vodíku (30 %), 6 ml kyseliny chlorovodíkové za následujících podmínek: 2 min. ozáření při 250 W, 2 min. při 0 W, 6 min. ozáření při 250 W. Po digesci se obsah vzorku upraví na 50 ml redestilovanou vodou a provede se zkoncentrování a separace pomocí dibenzylthiokarbamátu (DBDTC), který s olovem vytvoří komplex (Pb-DBDTC), který ulpívá na stěně dělicí kolony. Tvorba komplexu je ovlivňována pH pufrů. Při pH > 6 dochází ke snížení účinnosti extrakce, pravděpodobně dochází k hydrolyze a k tvorbě hydroxidů olova. Desorpce adsorbovaných chelátů kovů na polymerických fázích je důležitým krokem v pevné fázové extrakci. Nejčastěji se jako eluenty používají roztoky kyseliny dusičné, chlorovodíkové, acetonu a roztoky kyselin v acetonu. Nejvhodnějším eluentem je 1M kyselina dusičná v acetonu v množství 7 – 10 ml s rychlostí toku 6 ml/min a menším. Důležitým parametrem pro adsorpci olova na kolonu je její kapacita, 1 g pryskyřice Dowex Optipore V – 493 je schopen zadržet 8,6 mg/g olova, tato kolona koncentruje vzorky o objemu až 250 ml. Technika poskytuje detekční limit 0,65 μ g/l. Metoda je jednoduchá, přesná a ekonomicky výhodná, je ji možné použít pro stanovení obsahu olova v různých environmentálních vzorcích.

Stanovení olova pomocí ETAAS (atomové absorpční spektrometrie s elektrotermální atomizací vzorku) a W – Rh modifikátorů podle Lim et al., 2003

Elektrotermální atomová absorpce (Lim et al., 1998) je užitečnou technikou pro stanovení Pb v environmentálních matricích a biologických materiálech. Tato technika využívá nové modifikátory (např. W – Rh permanentní modifikátor), které ve srovnání se staršími poskytují četné výhody. Mezi hlavní benefity patří snížení časové náročnosti pro dávkování vzorku, což vede k jednoduššímu a rychlejšímu teplotnímu programu; snížení modifikátorového blanku způsobuje eliminaci těkavých nečistot během ošetření, s lepšími detekčními limity; signál má delší stabilitu; redukuje se množství rekalibrací během rutinních analýz; znatelně se zlepšuje životnost a snižují se náklady. W – Rh modifikátor byl otestován pro analýzu olova, kadmia, bismutu, mědi v biologických a environmentálních vzorcích jak pro vzorky upravené digescí (Lim et al., 1998; 1999; 2001), tak i pro vzorky kašovitě. Příprava permanentních modifikátorů na bázi wolframu: pipetou se na platformu umístí 50 µl roztoku wolframu a spustí se následující teplotní program pro vysušení a pyrolýzu – zahřívání 5 a 25 s při 120 °C, 10 a 60 s při 150 °C, 20 a 15 s při 600 °C a 10 a 15 s při 1000 °C. Zahřívání a pyrolýza se opakují dvakrát. Poté následuje teplotní program, který se opakuje čtyřikrát: 120 °C (5 a 25 s), 150 °C (10 a 60 s), 600 °C (20 a 15 s), 1000 °C (10 a 15 s), 1400 °C (10 a 5 s) a 2000 °C (3 a 2 s). Dále následuje teplotní program při mírných teplotách: 150 °C (1 a 10s), 600 °C (10 a 15 s), 1100 °C (10 a 5 s) a 1400 °C (10 a 10 s). Mírný teplotní program je následován programem při vyšších teplotách: 150 °C (1 a 10 s), 600 °C (10 a 15 s), 1100 °C (10 a 5 s), 1400 °C (10 a 10 s), 1500 °C (3 a 5 s), 1600 °C (1 a 1 s), 1700 °C (1 a 1 s), 1800 °C (1 a 1s), 1900 °C (1 a 1s) a 2000 °C (1 a 1s). Modifikátor (Re) se připraví následujícím způsobem: Kov se nanese na platformu (50 µl, 0,1 – 1 g/l) je ošetřen tepelným programem pro vysušení a pyrolýzu – 120 °C (1 a 10 – 25 s), 150 °C (5 a 30 – 60 s), 1000 °C (10 a 10 s) a 1400 °C (1 a 5 s). Program se opakuje dvakrát. Poté se spustí tento teplotní program: 120 °C (1 a 25 s), 150 °C (5 a 60 s), 1000 °C (10 a 10 s), 1400 °C (1 a 5 s) a 2000 °C (1 a 3 s). Příprava půdních vzorků pro stanovení olova je prováděna pomocí mikrovlnné digescce. 0,2 g vzorku se smísí s 5 – 8 ml kyseliny dusičné a 10 – 15 ml kyseliny chlorovodíkové a 5 ml kyseliny fluorovodíkové. Poté následuje zahřátí vzorku v mikrovlnce při 180 °C po dobu 30 min. Po rozpuštění vzorku v mikrovlnné peci, se nádobka odvíčkuje a umístí se na horkou desku. Pro eliminaci nadbytku kyseliny fluorovodíkové, se přidá 1 ml kyseliny sírové a směs se vaří do vysušení. Pokud v baňce zůstanou rezidua, tak se proces opakuje do kompletního rozpuštění. Po rozpuštění se vzorek transferuje do 25 – 100 ml odměrné baňky, acidita se upraví pomocí 1% (v/v) kyseliny dusičné. Teflonová nádobka se vyčistí přidáním 10 ml kyseliny dusičné a působením při 120 °C po dobu 15 min. v mikrovlnce. Po ochlazení se nádobka promyje pětkrát redestilovanou vodou. Analýza obsahu olova ve vzorku se poté provádí v grafitové peci, která obsahuje permanentní modifikátor. Wolfram přítomný ve směsi permanentního modifikátoru napomáhá stabilizovat analyt a umožňuje zvýšení citlivosti a pyrolýzní teploty. Permanentní modifikátor také prodlužuje životnost zařízení pro digesci biologických a environmentálních vzorků.

Stanovení olova pomocí USSS-ETAAS (atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací s ultrazvukovou přípravou vzorků) podle Barańkiewicz, 2002

Spojení ultrazvukové přípravy vzorků s elektrotermální atomovou absorpční spektrometrií zkracuje čas přípravy vzorků, snižuje riziko kontaminace vzorků a ztráty analytu volatilací před analýzou, dále redukuje ztráty spojené s retencí a kapalným dávkováním vzorku za použití automatického dávkovače vzorků. Hlavní kroky této metody se skládají z přípravy kaše, z injektáže alikvoty do grafitové pece, měřící procedury a ze stanovení přesnosti, citlivosti a správnosti.

Vzorky půdy byly vysušeny při 105 °C, opatrně rozemlety na velikost zrn 0,2 mm. Z výše uvedených vzorků byla připravena kaše: 10 – 200 mg vzorku se umístí do polyethylenové nádobky, přidá se 100 ml roztoku obsahujícího 0,5 % (v/v) kyselina dusičná, 5% (v/v) kyselina dusičná, 0,5 % (v/v) + 0,1% Triton X – 100 a 5 % (v/v) + 0,1 % triton X – 100. Nádobka se umístí do ultrazvukové lázně nastavené na 40 W po dobu 15 s. Kašovitě alikvoty o objemu 20 µl byly injektovány do grafitové pece, kde byly nejdříve sušeny při 120 °C a 250 °C. Před injektáží se do pece umístí 10 µl modifikátoru (směs 3,5 µg Pd a 1,1 µg Mg), který se odpaří. Po vysušení byly vzorky pyrolyzovány nejdříve při teplotě 350 °C a následně při 1100 °C. Po pyrolýze vzorky podstupují atomizaci. Stanovení obsahu olova závisí na

mnoha parametrech – příprava kaše, množství alikvotu kaše dávkované do grafitové pece, hustota kaše, velikost částic v kaši, účinnost ultrazvukové homogenizace, vliv modifikátoru, program grafitové pece, apod. Přesnost metody závisí na homogenitě vzorku a distribuci analytu mezi kapalnou a pevnou fází. Dobrá extrakce analytu do kapalné fáze je dosažena při aplikaci ultrazvuku a kyseliny dusičné. Stabilita kaše po ošetření ultrazvukem je ovlivňována sedimentací částic, která snižuje absorpční. Důležitým parametrem kaše je poměr hmota/objem. Pokud je poměr vysoký, trend směřuje k tvorbě emulze. Vzorky s průměrnou koncentrací 10 – 15 $\mu\text{g/g}$ by měly být určeny v suspenzi 0,025 – 0,15 % (w/v), pokud koncentrace olova je vyšší, je vhodné použít méně citlivé rezonanční linie. Naopak vzorky s malými koncentracemi olova ($< 2 \mu\text{g/g}$) by měly být připraveny z větší hmoty vzorku (okolo 0,2 %, w/v). U kaše je vhodné stanovit, před injektáží do pece, hustotu (z ní se dá určit % zastoupení částic v kapalně fázi).

Během analýzy ETAAS musí být zaveden reprezentativní alikvot do grafitové pece. Reprezentativnost určuje přesnost a citlivost analytických výsledků a závisí na homogenní distribuci analytu (Pb) ve vzorku a na členění analytu mezi pevnou a kapalnou fází kaše. Distribuce olova v kapalně fázi roztoku 5% kyseliny dusičné a 0,1% Triton X – 100 se pohybuje okolo 80,5 %. Extrakce závisí také i na elementárním složení analytu. Analyt musí být adsorbován na vnější stranu částic anebo musí být snadně vyloučen z částic kyselinou a Tritonu X – 100. Problémy ETTAS při stanovení olova vycházejí z jeho volatizace (těkavosti). Těkavost je omezena díky modifikátorům, velmi osvědčeným modifikátorem je Pd + Mg modifikátor. Optimální teplota atomizace pro stanovení olova je 1700 °C. Technika poskytuje limit detekce pro olovo 0,65 $\mu\text{g/g}$.

Metody infračervené spektrometrie

Stanovení olova pomocí detekce hydridů v infračervené oblasti podle Cankur et al., 2005

Tato technika je založena na chemické redukci hydridů PbH_4 (g) a jejich následném stanovení v infračervené oblasti. Polární povaha vazby hydridu a specifická symetrie molekuly způsobuje aktivitu v infračervené oblasti. Hydridizace je doprovázena mnohými problémy, např. interferujícími ionty (Cu (II), Ni (II), Fe (III)). Interference způsobují přechody kovů, analyt může být přeměněn na komponenty, které neredukují hydrid nebo hydrid je svázán s interferujícími látkami apod. K zamezení těchto interferencí se používají maskující činidla (Dedina et al., 1995), která se spojují s interferujícími látkami. Další cestou k minimalizaci interferencí je extrakce rozpouštědly, která je užívána pro separaci analytu z matrice vzorku. Jednou z neznámějších metod separace olova je extrakce dithizonem (Jin a Taga, 1982). Tato technika vykazuje dobrou selektivitu při příslušném pH a velký výtěžek. Ve spojení s injektáží se zvyšuje redukce interferencí a snižuje se spotřeba činidel.

Půdní vzorek (1g) je extrahován 10 ml směsí koncentrované kyseliny dusičné a chlorovodíkové v poměru 1:1, při mírné teplotě na vařiči se provádí extrakce po dobu 30 min. Poté se výluh filtruje a rozředí se do objemu 25 ml deionizovanou vodou. Pro dithizonovou extrakci byla procedura modifikována následovně: 10 g vzorku půdy se smíchá s 50 ml směsí kyselina dusičné a chlorovodíkové (1:1). Směs se zahřívá při mírné teplotě na vařiči nebo na sklokeramické desce po dobu 30 min. Poté se provede filtrace a objem se doplní vodou do 100 ml. Původní dithizonová procedura byla modifikována následovně: 20 ml výše připraveného roztoku vzorku se smísí v děličce s 10 ml citronanu amonného a se 2 ml hydroxylaminhydrochloridu, přidá se několik kapek thymolové modři. Poté se pH upraví na 8,5 – 9,0 pomocí vodného roztoku amoniaku (dokud roztok není zelený). Poté se přidá 10 ml dithizonu a 2 ml kyanidu draselného. Směs se třepe 20 min., po separaci organické fáze, se olovo znova extrahuje do vodné fáze 20 ml 0,12 mol/l HCl po dobu 20 min.

Skenování vlnové délky se provádí pomocí FTIR (Fourierovy transformační spektrometrie) spektrometru s kontinuálním hydridním generačním módem. Po stanovení absorpčního svazku PbH_4 , mohou být analýzy uskutečňovány v injekčním módu pomocí disperzivního infračerveného spektrometru. Nosné a redukující roztoky jsou dávkovány kontinuálně peristaltickou pumpou. Množství 1,0 ml vzorku/standardu je injektováno do nosného proudu šesti portovým ventilem. Vytvořené hydridy jsou separovány z vodné fáze v separátoru plyn – kapalina a jsou nesený argonem do měřicí cely.

Nejobtížnějším krokem analýzy olova v této technice je generace hydridů. Hydridy se vytvářejí použitím mnoha chemikálií – dichromanu draselného, nitrosoli, dusičnanu mono- ceritého, peroxidu vodíku. Nejvyšší citlivost je získána při přidání 0,5 % hexakyanatanu železnatého do média pro tvorbu hydridů. Koncentrace redukujícího činidla (NaBH_4) je optimalizována na 1 %. Rychlost toku argonu je optimální mezi 50 – 150 ml/min. (optimum 75 ml/min.), zvýšení rychlosti způsobuje ředící efekt. FTIR spektra byla získána za použití kontinuálního módu toku (CF). Nevýhodou CF módu je srážení olova, které pak ulpívá na stěnách separátoru plyn – kapalina. Z tohoto důvodu je mnohem efektivnější používat k analýze disperzivní infračervený spektrometr.

Metody hmotnostní spektrometrie

Stanovení olova pomocí ICP – MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plasmou) podle Chatterjee et al., 1999.

Vzorky půdy (0,2 g) jsou upraveny digescí s koncentrovanou kyselinou dusičnou (5 ml) a peroxidem vodíku (1 ml). Podmínky digesce: 250 W po dobu 2 min., 0 W po dobu 0,5 min., 250 W po dobu 10 min., 0 W po dobu 0,5 min., 600 W po dobu 5 min. a 500 W po dobu 7 min. Nádobky jsou poté ochlazeny a opatrně otevřeny. Digestát se transportuje do 100 ml odměrné baňky a doplní se vodou po rysku, před doplněním se ještě přidá roztok india, tak aby koncentrace dosáhla 100 $\mu\text{g/l}$. Tento roztok se poté analyzuje pomocí ICP – MS.

Elektrochemické metody

Stanovení olova voltametricky podle Růriková et al., 2006

Anodická stripovací voltametrie je jednoduchou, citlivou a nenáročnou metodou pro stanovení olova v půdních vzorcích. Stejně jako jiné techniky, má i voltametrie stinné stránky. K hlavním problémům (Wilson et al., 1980) patří adsorpční efekty huminových kyselin a fulvokyselin, které jsou spojené s kompletací kovů. Půdní vzorky jsou pro analýzu extrahovány (zpracovány) podle metodiky Community Bureau Reference (BCR) of the European Commission, pomocí 0,05M EDTA (ethylendiamintetraoctová kyselina) nebo 0,05M kyselinou octovou. Vzorek půdy o hmotnosti 2 g je vložen do nádobky z polyethylenu a je extrahován 80 ml roztoku 0,43M kyseliny octové na horizontální třepačce po dobu 16 hod., při pokojové teplotě. Poté je extrakt filtrován a uchován při teplotě 4 °C, pokud není ihned analyzován. Extrakce půdy pomocí 0,05M EDTA – 2 g vzorku se naváží do polyethylenové nádobky a třepou se na horizontální třepačce s 20 ml 0,05M EDTA 1 hodinu, při pokojové teplotě. Poté se zfiltrují a extrakt pokud není ihned analyzován, se uchovává při teplotě 4 °C.

Octové extrakty o objemu 2 – 6 ml jsou transferovány do polarografické buňky a jsou rozředěny na objem 10 ml deionizovanou vodou. U vzorků je nezbytné provést deaeraci, poté se provede vlastní měření za následujících podmínek: potenciál -0,6 až -0,15 V. V EDTA extraktech obsah Pb(II) může být stanoven přímo po rozředění vzorku a úpravě pH na 1 pomocí 1M HCl. Pro vlastní stanovení se odebere z tohoto roztoku 0,2 až 1 ml extraktu a vloží se do polarografické cely (komůrky). Měření se provede u stejného potenciálu, který je zmíněn výše v textu. Při aplikaci voltametrie na octové extrakty je nutné zvážit možné interference, jedná se především o přítomnost anorganických a organických látek. Při stanovení interferuje Fe(III) v koncentraci 0,3 mg/l a vyšší. Tato interference může být odstraněna buď redukcí Fe(III) na Fe(II) kyselinou askorbovou nebo kompletací Fe(III) na Fe(II) ionty F. Z organických látek negativně působí především huminové kyseliny a fulvokyseliny, které ulpívají na povrchu elektrody, a tím ovlivňují odpověď elektrody. Octové extrakty obsahují fulvokyseliny, které jsou v kyselém prostředí dobře rozpustné (při měření zvyšují píky). Fulvokyseliny při koncentraci 0 – 20 mg/l snižují (15 %) výšku píky a mírně rozšiřují pík pro olovo. Organické komplexy kovů v extraktech jsou chemicky labilní, a je lépe je před měřením odstranit. K odstranění je možné použít digesci pomocí kyseliny dusičné a chloristé. EDTA extrakce odstraňuje z půd fulvokyseliny a část huminových kyselin, které jsou při pH = 7 částečně rozpustné.

Stanovení olova voltametricky s uhlíkovou elektrodou modifikovanou tributyl fosfátem (CMCPE) podle Huang et al., 1998

Chemicky modifikované elektrody zlepšují vlastnosti klasické voltametrie, především zvyšují její citlivost. Existuje mnoho typů chemicky modifikovaných elektrod, např. skleněná-uhlíková elektroda (Nevostruev et al., 2000). Chemicky modifikovaná elektroda (CMCPE) byla připravena včleněním tributyl fosfátu (TBT) přímo do pastové směsi. V přítomnosti 1-fenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolu (PMBP) může být stopové olovo zkoncentrováno v extraktech kyseliny octové na elektrodě. Hlavní výhodou této elektrody je její netoxičnost, velmi nízká proudová hodnota pozadí a široký rozsah depozičních potenciálů. Tributyl fosfát (TBP) je nerozpustný ve vodě, 1-fenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolon (PMBP) působí synergičtěji s TBP, takže TBP může vytvářet komplexy s mnoha kovovými ionty. TBP je vhodným rozhraním pro prostředí roztok/elektroda, díky své nerozpustnosti a komplexačním reakcím s ionty. Technika byla testována především na biologických vzorcích a na vzorcích vod. Možnost využití této metodiky pro půdy je nutné ověřit.

Stanovení olova pomocí pulsní polarografie s využitím rychlého srážení hydroxidem india podle Kagaya et al., 1994.

Polarografické stanovení olova po zkoncentrování vzorku je velmi často využíváno pro determinaci olova. Zkoncentrování se provádí pomocí srážení. Existuje mnoho srážecích činidel např. hydroxidy berylia, hliníku, zirkonu, hafnia, thoria a železa nebo uhličitany vápníku, stroncia a baria, sulfidy mědi, zinku, rtuti a oxidy manganu. Koncentrační techniky jsou obvykle časově náročné, vyžadují filtraci. Hydroxid india je užitečným srážecím činidlem, využívá se např. pro zkoncentrování olova před ICP – AES nebo GFAAS. Hydroxid india může být využit jako srážecí činidlo pro diferenční pulsní polarografii (DPP), neboť indium neovlivňuje polarogram olova. Pulsní diferenční polarografie (DPV) není tak citlivou technikou jako ASV (anodická stripovací voltametrie), ale ve spojení se srážením pomocí hydroxidu india se zvyšuje její selektivita a citlivost. Výhody využití hydroxidu india pro srážení olova: hydroxid india se sráží s olovem v širokém rozsahu pH od 7 do 12, malá spotřeba india (10 mg) pro srážení olova z roztoku o objemu 1000 ml, poměrně dlouhá stabilita vzniklé sraženiny (5 hod.), snadná rozpustnost sraženin v roztocích kyselin.

Podstata metody spočívá v přidání 2 – 5 mg/l roztoku india ke kapalnému vzorku o koncentraci olova v rozsahu 0 – 1500 µg, pH roztoku se upraví na 9 pomocí vodného amoniaku. Po vytvoření sraženiny se roztok dekantuje. Sraženina se rozpustí ve 2 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a objem se upraví destilovanou vodou na 25 ml. Roztok se deaeruje čistým dusíkem (10 min.) a koncentrace olova se měří při -0,43 V a koncentrace india při -0,60 V. Poté se provede výpočet olova na základě množství india: $M_0 = M_1 \times (10/H)$, $M_1 =$ množství india (10 mg). Kyselina chlorovodíková pro rozpouštění sraženiny byla vybrána s ohledem na tvar polarogramů olova a india. Interferující ionty cínu (IV) jsou maskovány kyselinou fosforečnou. Metodika byla testována pro vzorky vody, možné využití pro stanovení olova ve vzorcích půd by mělo být otestováno. Pro úpravu vzorku (mineralizaci) se může použít kyselina chlorovodíková a dusičná.

Voltametrické stanovení olova pomocí diferenční pulsní anodické stripovací voltametrie (DPASV) podle Locatelli et al., 1999.

Vzorky jsou upraveny vysušením a následnou mineralizací před vlastním měřením DPASV. Sušení vzorků se provádí 48 hod., při teplotě 60 °C. Poté se vzorek homogenizuje na velikost částic 40 mesh. K mineralizaci lze použít následující látky: směs kyselina dusičná – kyselina chlorovodíková – peroxid vodíku, kyselina dusičná – kyselina chlorovodíková nebo pouze kyselinu dusičnou. Nejvhodnějším činidlem pro digesce je směs kyselina dusičná – kyselina chlorovodíková. Digeste vzorku (1 g) se provádí v tepelném bloku při teplotě 95 °C, ke vzorku se přidá 10 ml 69% kyseliny dusičné. Po 15 min. se přidá 10 ml a po dalších 30 min. se přidá dalších 5 ml koncentrované kyseliny dusičné. Ke konci digesce se přidá 5 ml 37% kyseliny chlorovodíkové a teplota se udržuje při 95 °C dalších 15 min. Po dokončení digesce, se digestát ochladí a doplní se na objem 100 ml vodou. Před vlastním voltametrickým měřením se roztok rozředí 1:20.

Literatura

- Bale N.M., Dave D.P., Sawant A.D., 1995. Extraction and spectrophotometric determination of lead (II) with pyridine-2-acetaldehyde salicyloylhydrazone, *Talanta* 41, 1291-1296 pp.
- Barańkiewicz D., 2002. Fast determination of lead in lake sediment samples using electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry samples introduction, *Talanta* 56, 105-114 pp.
- Cancur O., Korkmaz D., Ataman O.Y., 2005. Flow injection-hydride generation-infrared spectrophotometric determination of Pb, *Talanta* 66, 789-793 pp.
- Elçi L., Arslan Z., Tygon J.F., 2000. Flow injection solid phase extraction with Chromosorb 102: determination of lead in soil and water by flame atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 1109-1116 pp.
- Huang Sha-Sheng, Cheby Yi-Da, Li Bi-F., Liu G.-D., 1998. Simultaneous anodic stripping voltammetric determination of lead and cadmium with a carbon paste electrode modified by tributyl phosphate, *Microchimica Acta* 130, 97-101 pp.
- Chatterjee A., Banerjee R.N., 1999. Determination of lead and other metals in residential area of greater Ccutta, *The Science of the Total Environment* 227, 175-185 pp.
- Kagaya S., Kosumi S. and Ueda J., 1994. Differential pulse polarographic determination of lead using a rapid coprecipitation technique with indium hydroxide, *Analytical Sciences*, Vol. 10, 83-87 pp.
- Kamburova M., 1993. Spectrophotometric determination of chromium with iodinitrotetrazolium
- Lim E.C., Brasil J.L., Santos A.H.D.P., 2003. Evaluation of Rh, Ru, W-RH, W-Ir and W-Ru as permanent modifiers for the determination of lead in ashes, coals, sediments, sludges, soils and freshwaters by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 484, 233-242 pp.
- Lim E.C., Krug F.J., Ferreira A.T., Barbosa F., 1999. *J. Analytical At. Spectrom.* 14, 269.
- Locatelli C., Astara A., Vasca E. and Campanella V., 1999. Determination of toxic metals in sediments and sea water of Salerno gulf, *Environmental Monitoring and Assessment* 58, 23-37 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.
- Melek E., Tuzen M., Soylak M., 2006. Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium (II) and lead (II) after their solid phase extraction as dibenzylthiocarbamate chelates on Dowex Optipore V-493, *Analytica Chimica Acta* 578, 213-219 pp.
- Shamsipur M., Raoufi F., Sharghi H., 2000. Solid phase extraction and determination of lead in soil and water samples using octadecyl silica membrane discs modified by bis[1-hydroxy-9,10-anthraquinone-2-methyl]sulfide and flame atomic absorption spectrometry, *Talanta* 52, 637-643 pp.