



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

STANOVENÍ PLATINOVÝCH KOVŮ VE VELKÝCH MĚSTSKÝCH AGLOMERACÍCH

DETERMINATION OF PLATINUM GROUP METALS IN GREAT URBAN AGGLOMERATIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Stanislav Ježek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: **FCH-DIP0953/2015** Akademický rok: **2015/2016**
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student(ka): **Bc. Stanislav Ježek**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)
Vedoucí práce **Mgr. Renata Komendová, Ph.D.**
Konzultanti:

Název diplomové práce:

Stanovení platinových kovů ve velkých městských aglomeracích

Zadání diplomové práce:

1. Zpracování podrobné literární rešerše, týkající se výskytu platiny a palladia v životním prostředí.
2. Přehled používaných separačních a prekoncentračních technik při stanovení platinových kovů ve vzorcích z životního prostředí.
3. Využití optimalizovaných postupů SPE a ET-AAS ke stanovení obsahu PTK na území města Brna.

Termín odevzdání diplomové práce: 6.5.2016

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Stanislav Ježek
Student(ka)

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

Abstrakt

Cílem této diplomové práce je vypracování aktuální literární rešerše, týkající se problematiky platinových kovů v životním prostředí, stanovení platiny a palladia na území městské části Brno a Moskva. Zahrnuje chemické a fyzikální vlastnosti, výskyt a koloběh platinových v životním prostředí. Obsahuje také použité metody extrakce a stanovení platiny a palladia.

Abstract

The aim of this thesis is the actual elaboration literature search concerning the issue of platinum group metals in the environment, determination of platinum and palladium in great urban agglomerations. It includes chemical and physical properties, occurrence and platinum and palladium cycle in the environment. It also contains methods for extraction and determination of platinum and palladium.

Klíčová slova

Platina, palladium, platinové kovy, životní prostředí, atomová absorpční spektroskopie, extrakce, ICP-MS, ICP-OES

Keywords

Platinum, palladium, platinum group metals, the environment, atomic absorption spectrometry, extraction, ICP-MS, ICP-OES

Citace

JEŽEK, S. *Stanovení platinových kovů ve velkých městských aglomeracích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 79 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto Diplomovou práci vypracoval samostatně na základě uvedené literatury pod dohledem mé vedoucí práce paní Mgr. Renaty Komendové, Ph.D.
Uvedl jsem všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpal.

.....
podpis studenta

Poděkování

Rád bych poděkoval své vedoucí práce Mgr. Renatě Komendové, Ph.D. za trpělivost, vedení a pomoc při psaní této diplomové práce.
Také bych rád poděkoval panu Prof. Mikhail A. Proskurnin, D.Sc. a slečně Eleně G. Vidiakině za možnost spolupráce na Lomonosově univerzitě v Moskvě.
Dále bych rád poděkoval svým nejbližším za podporu a trpělivost, kterou se mnou měli v období, kdy tato práce vznikala.

1	Úvod	7
2	Teoretická část	8
2.1	Historie platiny a palladia	8
2.2	Výskyt, zpracování a vývoj cen platiny a palladia	8
2.3	Vlastnosti a využití platiny a palladia	12
2.3.1	Automobilový katalytický konvektor (katalyzátor)	15
2.4	Emise platiny a palladia z katalyzátorů.....	21
2.5	Sloučeniny platiny a palladia.....	22
2.5.1	Oxidy	22
2.5.2	Halogenidy.....	22
2.5.3	Koordinační sloučeniny.....	22
2.6	Negativní účinky.....	23
2.6.1	Platina	23
2.6.2	Palladium	23
2.7	Biologická dostupnost platiny a palladia	23
2.7.1	Faktory ovlivňující bioakumulaci	23
2.7.2	Suchozemský živočichové.....	23
2.7.3	Vodní živočichové	23
2.8	Metody separace kovů	24
2.8.1	Extrakce tuhou fází (solid phase extraction - SPE).....	24
2.8.2	Chromatografie na iontoměničích.....	25
2.8.3	Použité sorbenty.....	25
2.9	Metody stanovení.....	26
2.9.1	Elektrotermická atomová absorpční spektrometrie – ET-AAS	26
2.9.2	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	28
2.9.3	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).....	29
3	Experimentální část	31
3.1	Brno, ČR.....	31
3.1.1	Seznam použitých chemikálií a sorbentu	31
3.1.2	Reálné vzorky	31
3.1.3	Odběr vzorku	31
3.1.4	Navážka vzorku.....	34
3.1.5	Postup rozkladu vzorku	34
3.1.6	Extrakce vzorku	35
3.1.7	Stanovení platiny a palladia atomovou absorpční spektrometrií s elektrotermickou atomizací.....	36
3.2	Moskva, Ruská federace	38
3.2.1	Odběr vzorků	38
3.2.2	Seznam použitých chemikálií a sorbentu	43
3.2.3	Postup rozkladu vzorku	43

3.2.4	Separace platiny a palladia	43
3.2.5	Eluce platiny a palladia, a vyčištění pryskyřice	43
3.2.6	Stanovení platiny a palladia optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem	44
4	Výsledky a Diskuse	46
4.1	Kalibrační křivky platiny a palladia.....	46
4.2	Brno, Česká republika.....	49
4.2.1	Výsledky koncentrací platiny z odběrových míst	49
4.2.2	Výsledky koncentrací palladia z odběrových míst	55
4.3	Moskva, Ruská federace	61
5	Závěr	65
6	Seznam použitých zdrojů	67
7	Seznam použitých zkratk.....	72
8	Příloha	73
8.1	Data z Brna	73
8.1.1	Platina	73
8.1.2	Palladium	75
8.2	Data z Moskvy.....	78

1 ÚVOD

Platinové kovy se v příroze na Zemi vyskytují ve velmi malých koncentracích, řádově 0,4 µg/kg. Pouze v místech těžby je obsah platinových kovů 1000x větší. Následné vyšší koncentrace byly naměřeny v blízkosti dopravních uzlů se zvýšenou hustotou automobilové dopravy.

Platinové kovy se dnes hojně využívají v mnoha průmyslových odvětvích. Díky jejich fyzikálně chemickým vlastnostem se s nimi můžeme setkat ve zdravotnictví, kde jsou například využívány k dentálním ošetřením poškozených zubů nebo ve šperkařství. Především pak platina je k tomuto účelu využívána. Dalším a velmi významným využitím platinových kovů je využití v automobilovém průmyslu.

Poslední uvedený průmysl je také největším znečišťovatelem životního prostředí těmito kovy. Povrch katalyzátorů je během používání chemicky, fyzikálně, rychlým střídáním redoxních podmínek, vysokou teplotou a mechanicky opotřebováván.

Vozový park České Republiky, až na některé vzácné výjimky, je značně zastaralý. Amortizace katalyzátorů je přímo úměrná stáří těchto dopravních prostředků.

S postupným šířením autokatalyzátorů počítá i legislativa chránící životní prostředí. V Evropě se jedná o EURO emisní normu, v USA EPA Tier nebo v Kalifornii LEV emisní normy.

Tato amortizace má za následek uvolňování emisí platinových kovů do složek životního prostředí. V závislosti na této skutečnosti se dá uvažovat nejvyšší koncentrace v blízkosti dopravních komunikací, převážně pak ve větších městských aglomeracích nebo v místech s vyšší hustotou dopravy.

Celková roční poptávka po platině a palladiu se neustále zvyšuje. V roce 1980 to bylo v součtu 35 tun platiny a palladia. V současné době je těžba platiny a palladia přibližně 6x vyšší. Dalším zdrojem získávání platiny i palladia je recyklace autokatalyzátorů. V roce 2003 bylo celosvětové množství platinových kovů získaných z recyklace přibližně 13 tun. V současné době je to 2,5krát více [1].

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Historie platiny a palladia

Z historického hlediska je z těchto dvou prvků známější platina. Platina byla, možná i neúmyslně, použita již ve starověkém Egyptě. Tehdejší mistři z cechu šperkařství jí použili místo stříbra. K záměně došlo díky její podobnosti právě se stříbrem.

Záměrně byla využívána u indiánských kmenů z Jižní Ameriky. Ty používaly platinu jako doplňky šperků. Do Evropy se platina dostala krkolomnou cestou. V 18. století jí začal zkoumat španělský astronom A. de Ulloa. A. de Ulloa říkal tomuto prvku platina, což ve španělštině znamená zdrobnělinu stříbra. Jeho návrat do Evropy provázely nesnáze a tak se tento námořní důstojník octl místo v rodném Španělsku v Británii. Po uveřejnění jeho zápisků o platině, byl zahájen výzkum ve spolupráci Anglie a Švédska, ke zjištění jejích vlastností.

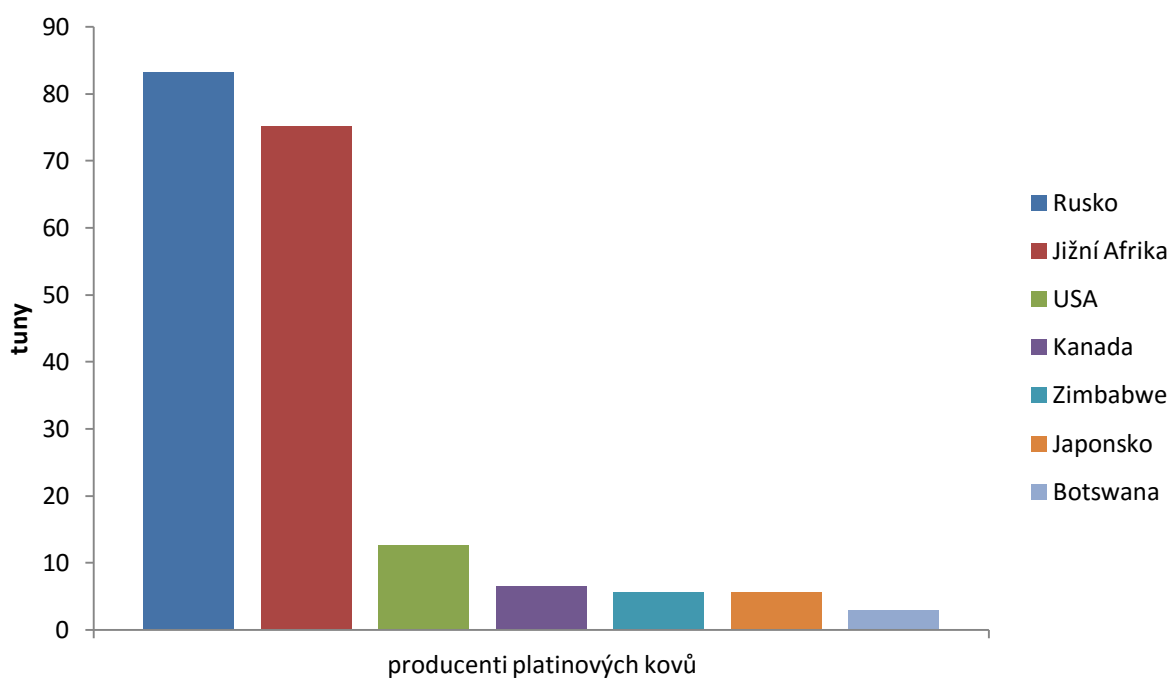
Palladium objevil W.H. Wollaston o půl století později. Přesně v roce 1803 při zkoumání platiny, z jejího matečného louhu. Název Palladium dostal tento prvek po, v té době nově objevené planetce Pallas [2].

2.2 Výskyt, zpracování a vývoj cen platiny a palladia

Platina a palladium jsou v zemské kůře poměrně vzácné prvky. Z počátku byla nejvýznamnější naleziště platinových kovů v Jižní Americe. Ovšem na začátku 19. století byly objeveny další naleziště na Uralu.

Díky těmto nalezištím se Rusko stalo následující století nejvýznamnějším producentem platinových kovů. Následující století byly objeveny nová naleziště v Jižní Americe a Kanadě [2].

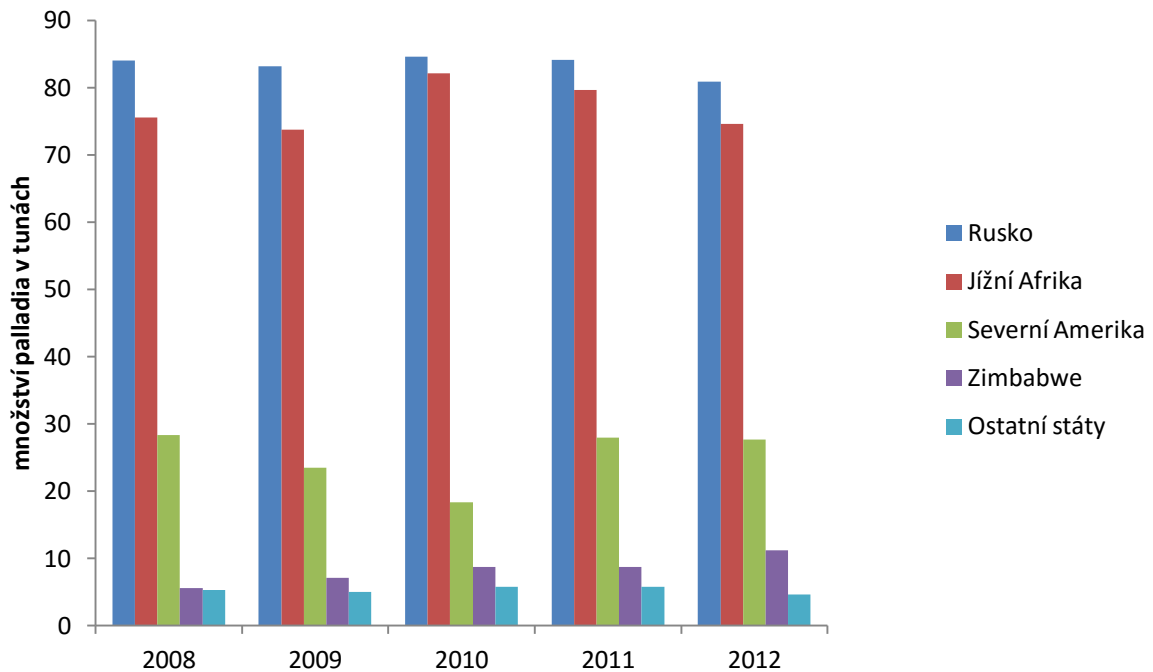
Těžba platinových kovů v tunách za rok 2013



Graf 1: Těžba platinových kovů za rok 2013 [3].

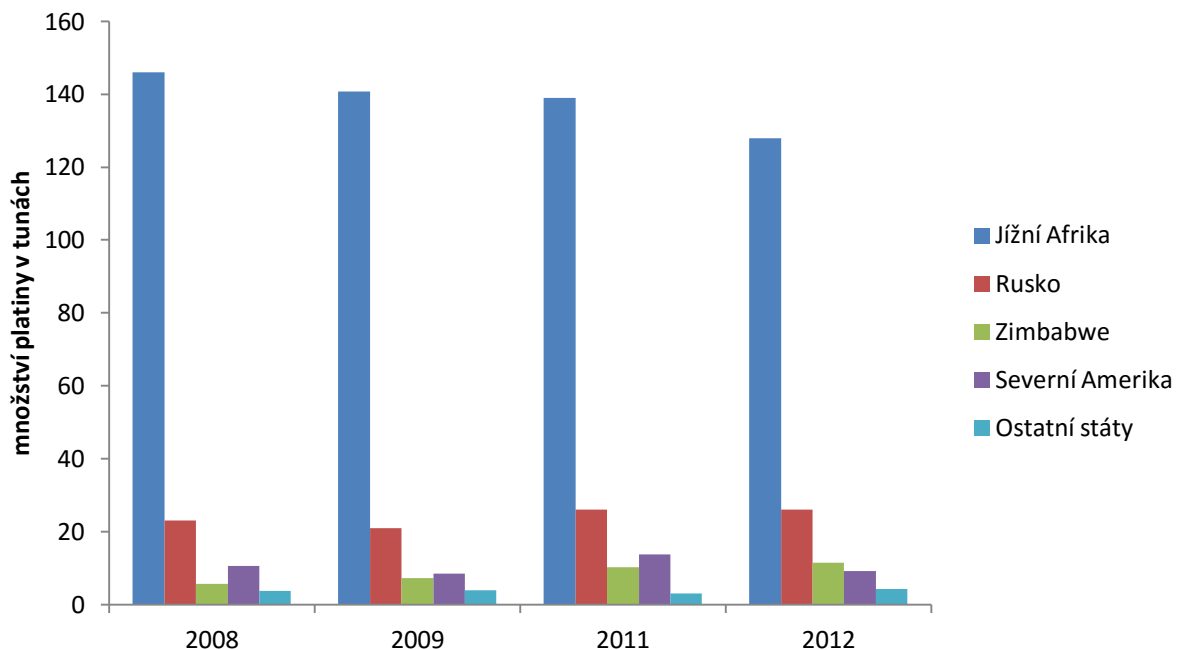
Zkoumání těžebních společností přinesla naleziště platinových kovů o užitnosti přibližně 104 000 tun po celém světě. Nejvýznamnějšími z těchto nalezišť jsou v Jižní Africe, Zimbabwe, a v Rusku [4].

Těžba palladia



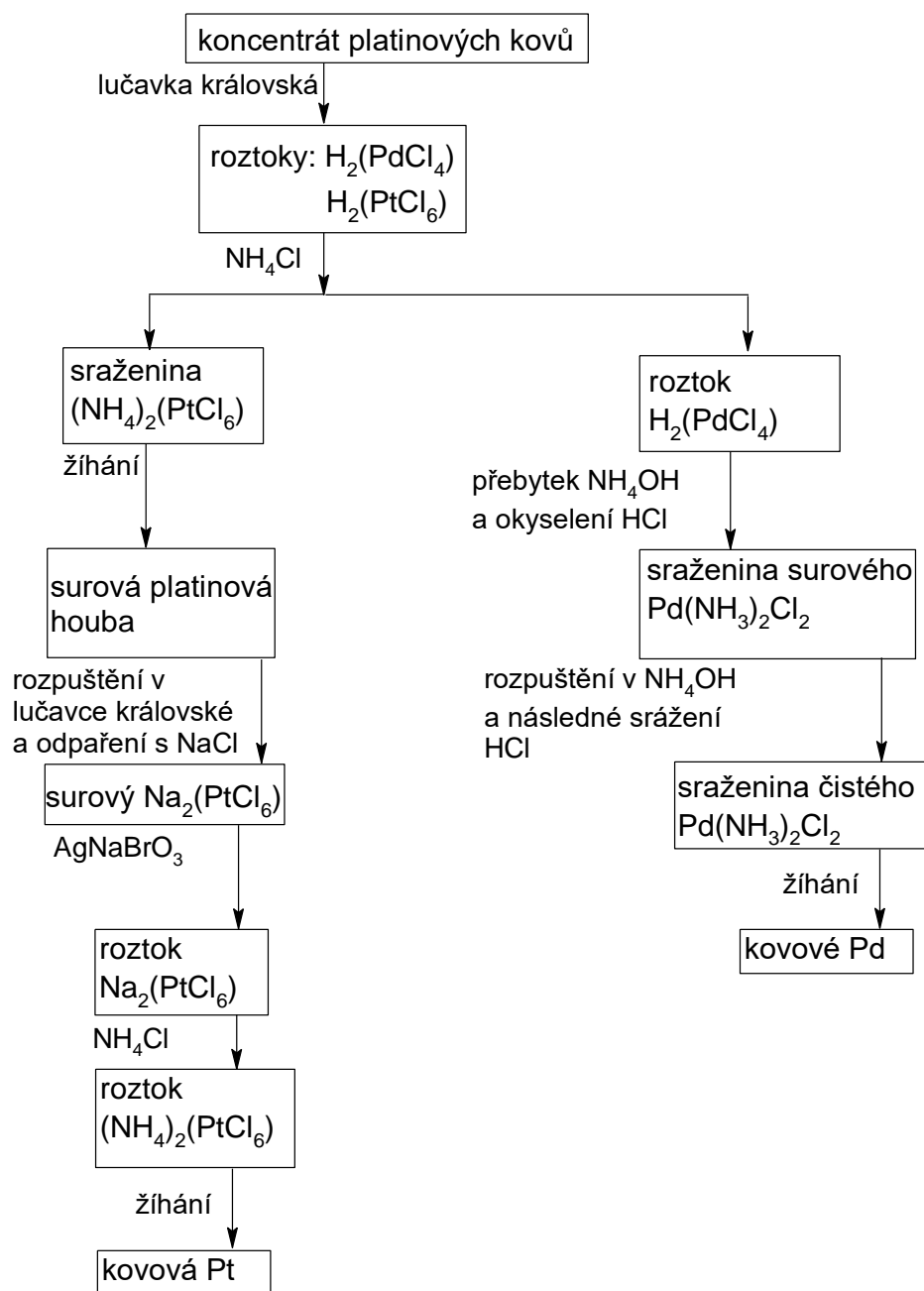
Graf 2: Množství vytěženého palladia nejvýznamnějšími státy těžby [5].

Těžba platiny



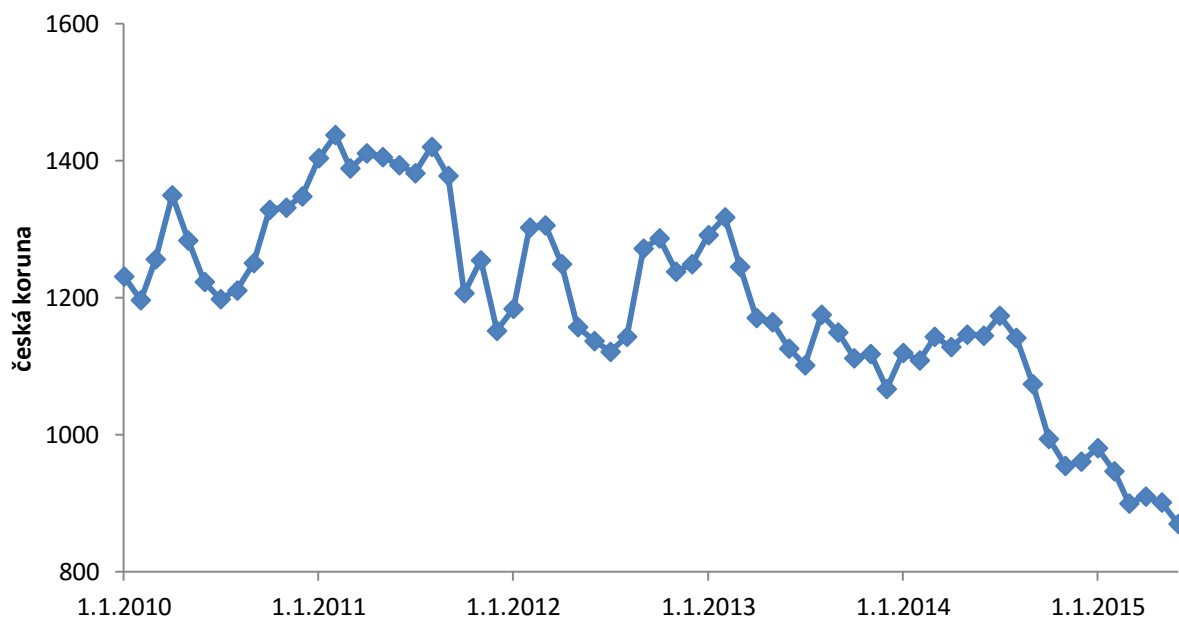
Graf 3: Množství vytěžené platiny nejvýznamnějšími státy těžby [6].

Příprava a získávání platiny a palladia



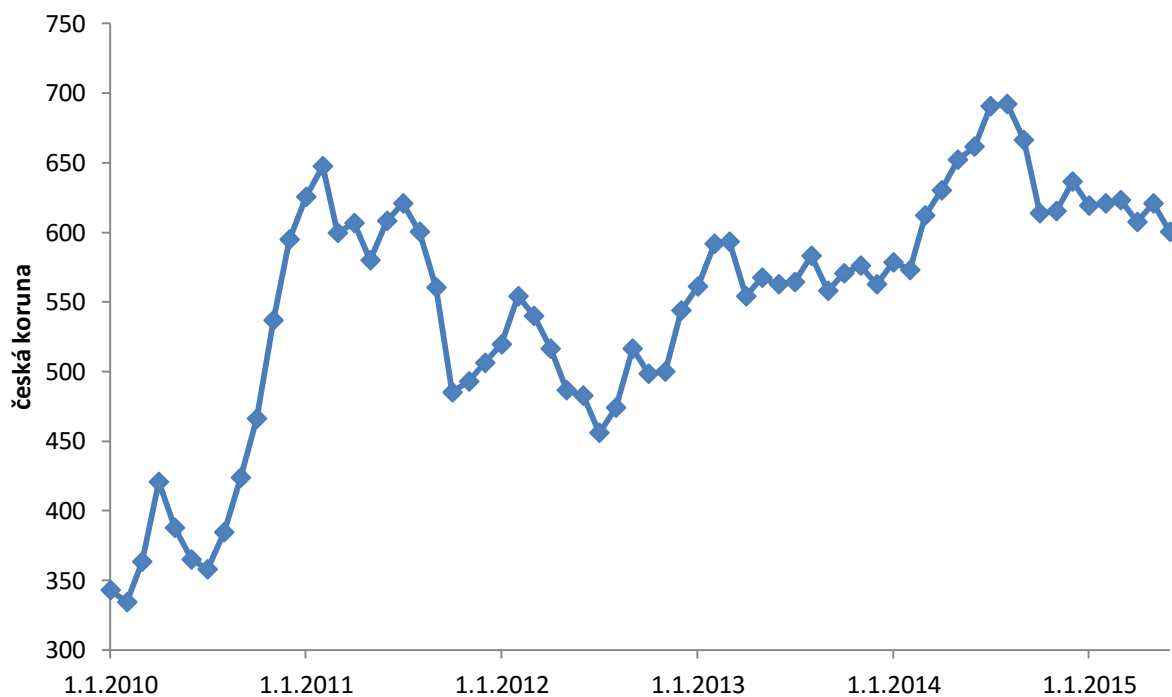
Obrázek 1: Postup získávání platiny a palladia [2].

Vývoj ceny Platiny za 1 gram v období 2010-2015



Graf 4: Vývoj ceny platiny v období 2010 - 2015 [7].

Vývoj ceny Palladia za 1 gram v období 2010-2015



Graf 5: Vývoj ceny palladia v období 2010-2015 [5].

2.3 Vlastnosti a využití platiny a palladia

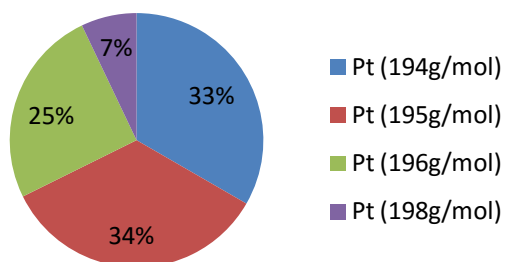
Platina je díky svým vlastnostem velmi významný a užitečný prvek. Její odolnost vůči chemickým látkám se využívá pro laboratorní a průmyslové aplikace. Oba prvky se využívají v automobilovém průmyslu. Díky svým katalytickým vlastnostem se využívají v katalyzátorech automobilů ke snižování emisí vzniklých z nedokonalého spalování [2].

Tabulka 1: Vybrané vlastnosti platiny a palladia [2].

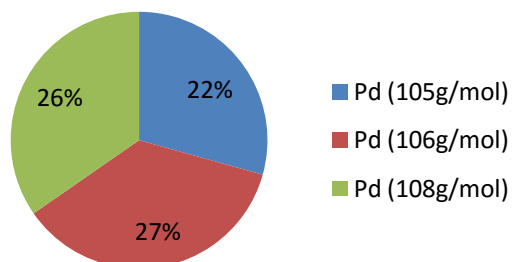
Vlastnost	Platina	Palladium
Atomové číslo	78	46
Počet přírodních izotopů	6	6
Atomová hmotnost	195,08g·mol ⁻¹	106,42 g·mol ⁻¹
Elektronová konfigurace	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	[Kr] 4d ¹⁰
Elektronegativita	2,2	2,2
Teplota tání	1 769°C	1 552°C
Teplota varu	4 170°C	2 940°C
Hustota při 20°C	21,41g·cm ⁻³	11,99g·cm ⁻³
Tvrдость v Mohsově stupnici	4,3	4,75
Měrná tepelná kapacita při 25°C za konstantního tlaku	133 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	244 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹
Klasifikace	Přechodný kov	Přechodný kov
Běžná stav	Pevný	Pevný
Forma	Šedobílý, lesklý, kujný, tažný	Šedobílý, lesklý, kujný, tažný

Nejllepší způsob převedení platiny do roztoku je pomocí lučavky královské, palladia nejlépe pomocí koncentrované kyseliny dusičné spolu s kyselinou chlorovodíkovou [8].

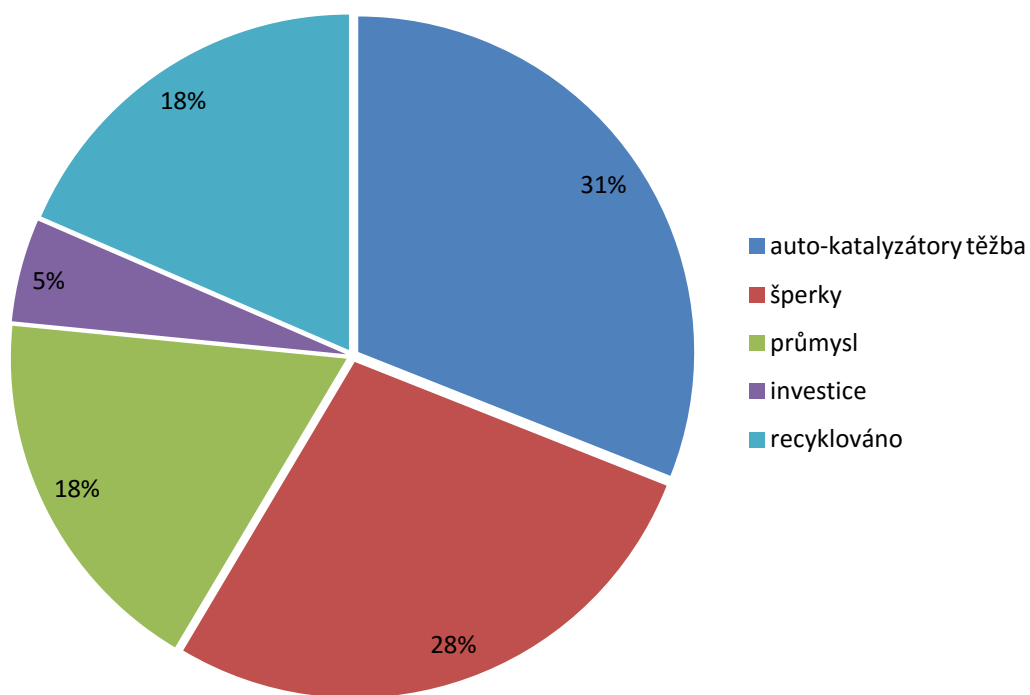
Výskyt majoritních přírodních izotopů



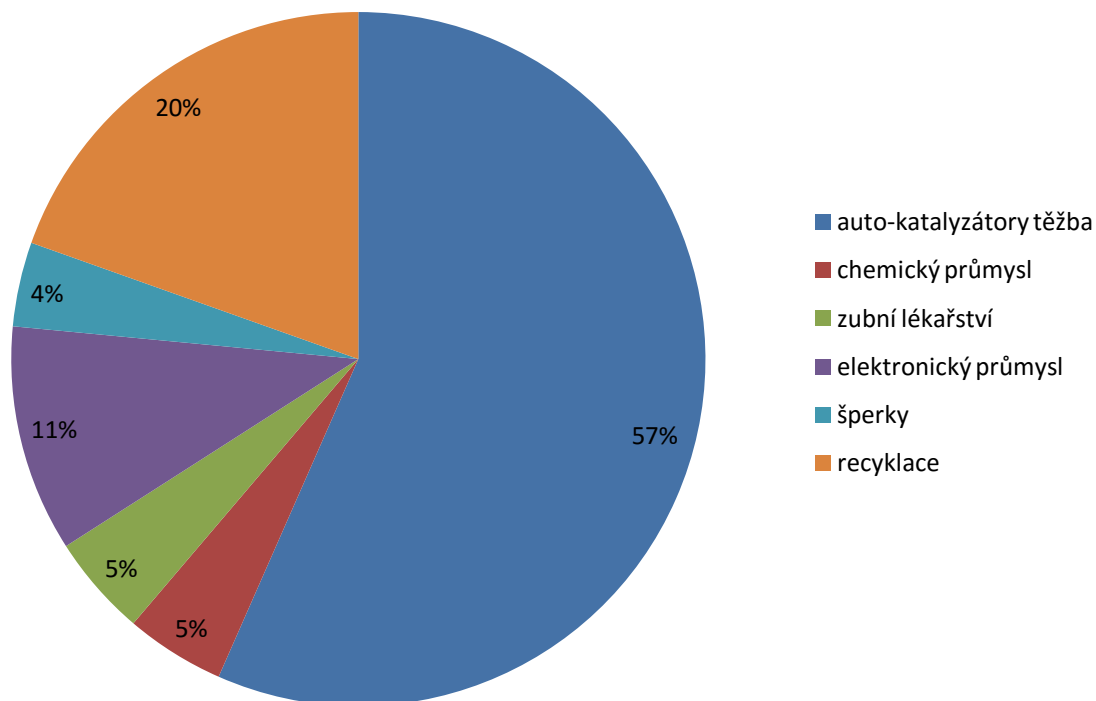
Graf 6: Výskyt majoritních přírodních izotopů platiny [9].



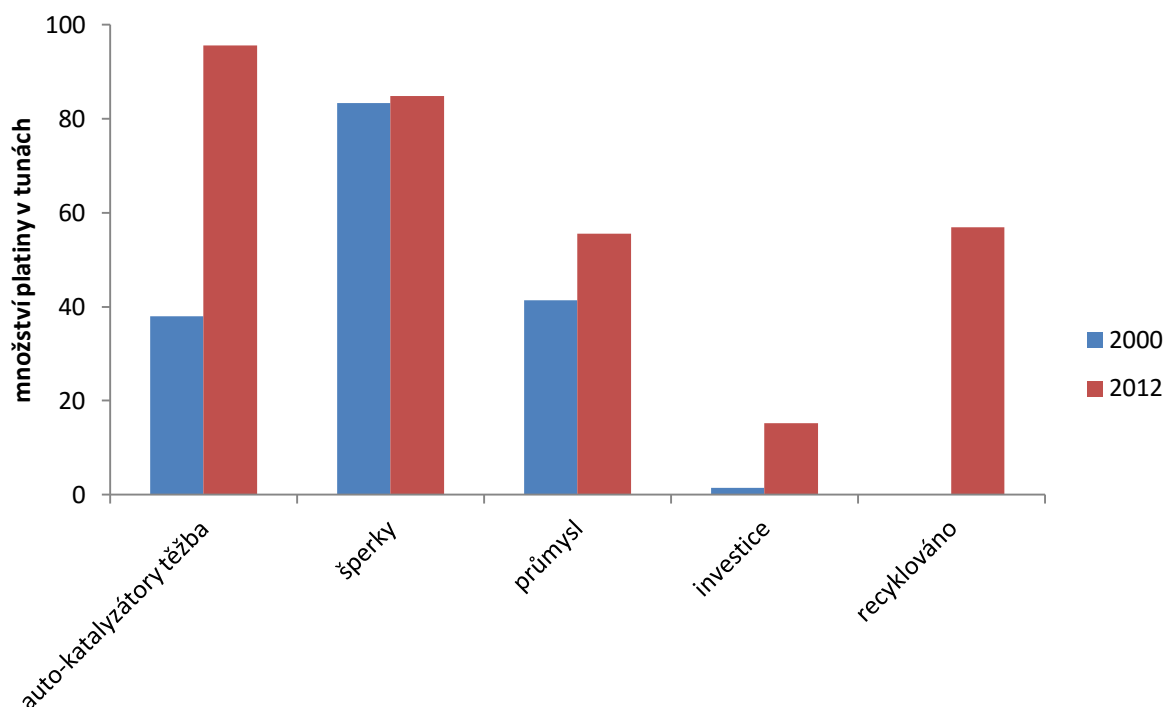
Graf 7: Výskyt majoritních přírodních izotopů palladia [10].



Graf 8: Procentuální zobrazení využití platiny v různých odvětvích průmyslu [11].



Graf 9: Procentuální zobrazení využití palladia v různých odvětvích průmyslu [11].

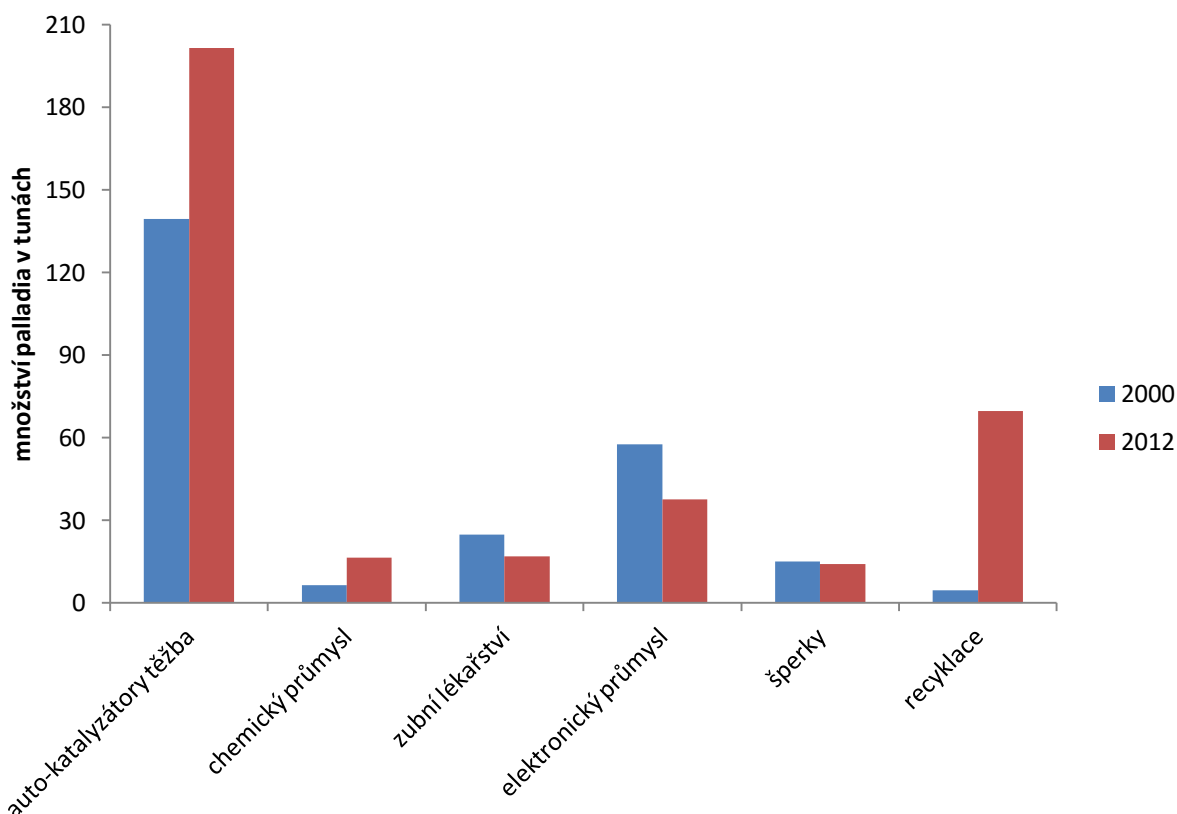


Graf 10: Porovnání využití platiny v různých odvětvích průmyslu v roce 2000 a 2012 [6], [11].

Množství využití platiny je v různých průmyslových odvětvích velmi rozdílné. V automobilovém průmyslu, přesněji pak v použití pro autokatalyzátory, byl nárůst spotřeby platiny za posledních 10 let vyšší o 51%, ve šperkařském průmyslu byl rozdíl minimální a obecně v průmyslu byl nárůst o přibližně 34%. Co se týká investic, tam byl nárůst nejvyšší, přibližně o 973%.

Nárůst využití palladia zaznamenal především automobilový průmysl, kde použití v autokatalyzátorech vzrostlo o přibližně 44%. Také v chemickém průmyslu bylo využití palladia vyšší v roce 2012 než v roce 2000 a to o 152%.

Ostatní odvětví, kde se využívá palladium, zaznamenaly především pokles. V zubním lékařství je pokles o přibližně 32%. Využití palladia v elektronice kleslo o 35% a ve šperkařství o 7%. Palladium bylo nahrazeno jinými kovy s podobnými vlastnostmi



Graf 11: Porovnání využití palladia v různých odvětvích průmyslu v roce 2000 a 2012 [5], [11].

2.3.1 Automobilový katalytický konvektor (katalyzátor)

Automobilový katalyzátor je jednotka ve výfukovém zařízení automobilů a motocyklů pro snížení výfukových emisí. Mezi tyto emise patří oxid uhelnatý, uhlovodíky a oxidy dusíku. Katalyzátor zajišťuje jejich přeměnu na oxid uhličitý, vodu a plynný dusík.

Katalyzátory můžeme rozdělit na dvoucestné a třícestné. Dále pak na keramické a kovové.

Dvoucestný katalyzátor je závislý na optimálním množství kyslíku. Je schopen snížit emise pouze oxidu uhelnatého a nespalných uhlovodíků.

Třícestný katalyzátor dokáže snížit emise nespalných uhlovodíků, oxidu uhelnatého a na rozdíl od dvoucestného i oxidů dusíku. U tohoto katalyzátorů není potřeba takové množství kyslíku jako u dvoucestného.

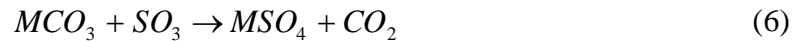
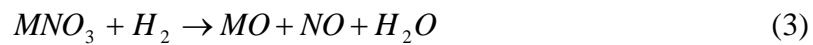
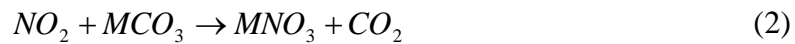
Keramický katalyzátor má vně keramickou vložku, na které jsou umístěny platinové kovy. Tento katalyzátor krom nízké ceny nemá moc výhod. Je velmi náchylný na poškození a to jak mechanické, tak i chemické.

Kovový katalyzátor má vně kovovou vložku s platinovými kovy. Na rozdíl od keramického katalyzátoru nejsou tak citlivé na mechanické poškození. V současnosti se převážně využívají trojcestné kovové katalyzátory.

Prvním katalyzátorem čištěné výfukové emise byly v roce 1975 ve Spojených státech a Japonsku. V České republice se katalyzátory začaly využívat od roku 1993, kdy vešla v platnost první norma EURO [1].

Katalyzátor je vyroben z keramiky, která je potažena ušlechtilými kovy (platinou a palladiem). Výfukové plyny proudící přes katalyzátor přicházejí do kontaktu s těmito kovy.

Ty urychlují oxidaci výše uvedené skupiny škodlivých látek na méně škodlivé, při teplotě 300 - 600°C [12].



Označení M ve výše uvedených rovnicích substituuje platinu a palladium.



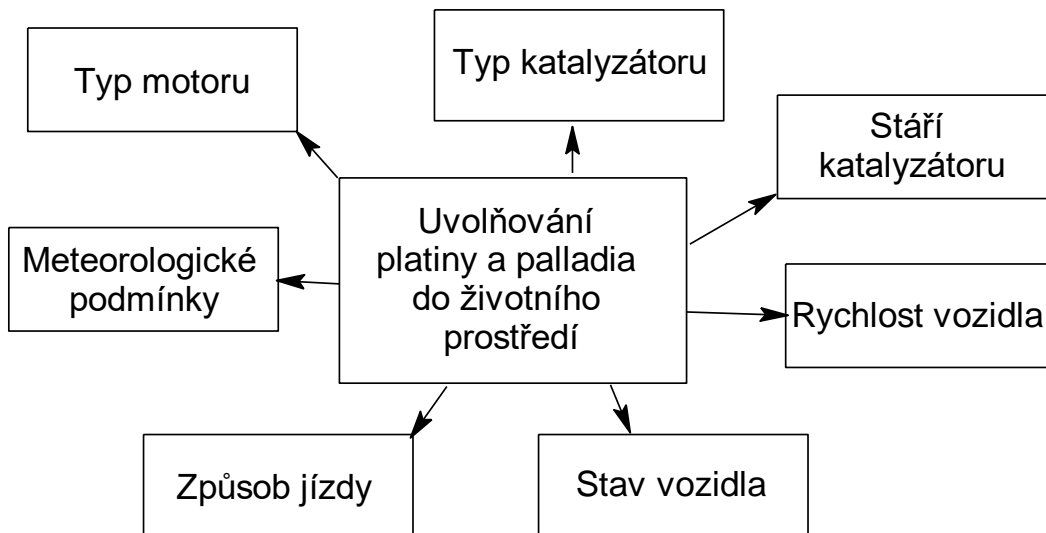
Obrázek 2: Třícestný katalyzátor [11].

V současné době se využívá na výrobu autokatalyzátorů 41,3% platiny a 17% palladia z celkové světové spotřeby těchto kovů [14].

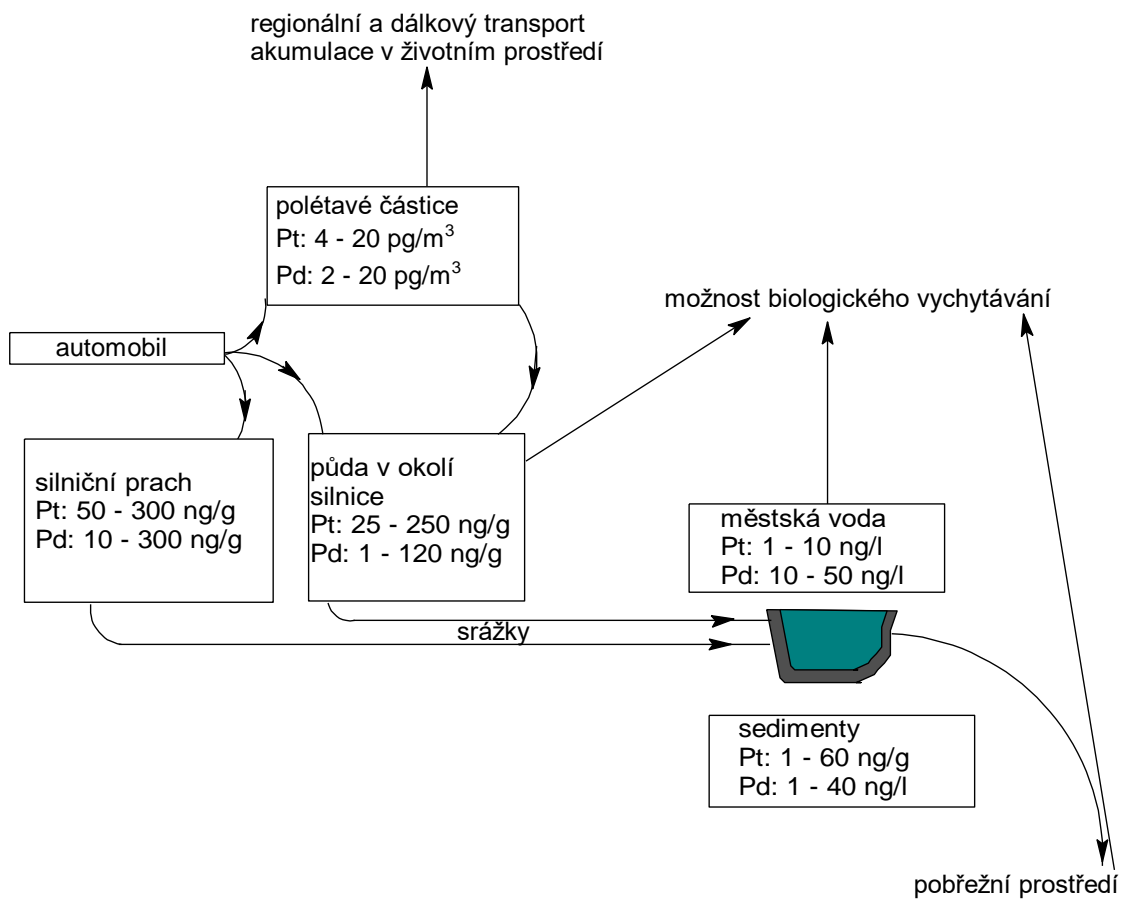
Vývoj automobilové dopravy v České republice má růstovou tendenci. Nárůst osobních automobilů v období 2005 až 2013 je o 19%, motocyklů 23% a nákladních automobilů o 42% [15].

Tabulka 2: Možnosti potřeby autokatalyzátorů [16].

Chemické	Tepelné	Mechanické	Zanášení
Fyzikálně-chemické ucpání pórů struktury v autokatalyzátoru	Spékání	Teplotní šok	Tvorba koksu v autokatalyzátoru
	Legování	Otěr	
	Oxidace	Fyzické poškození	

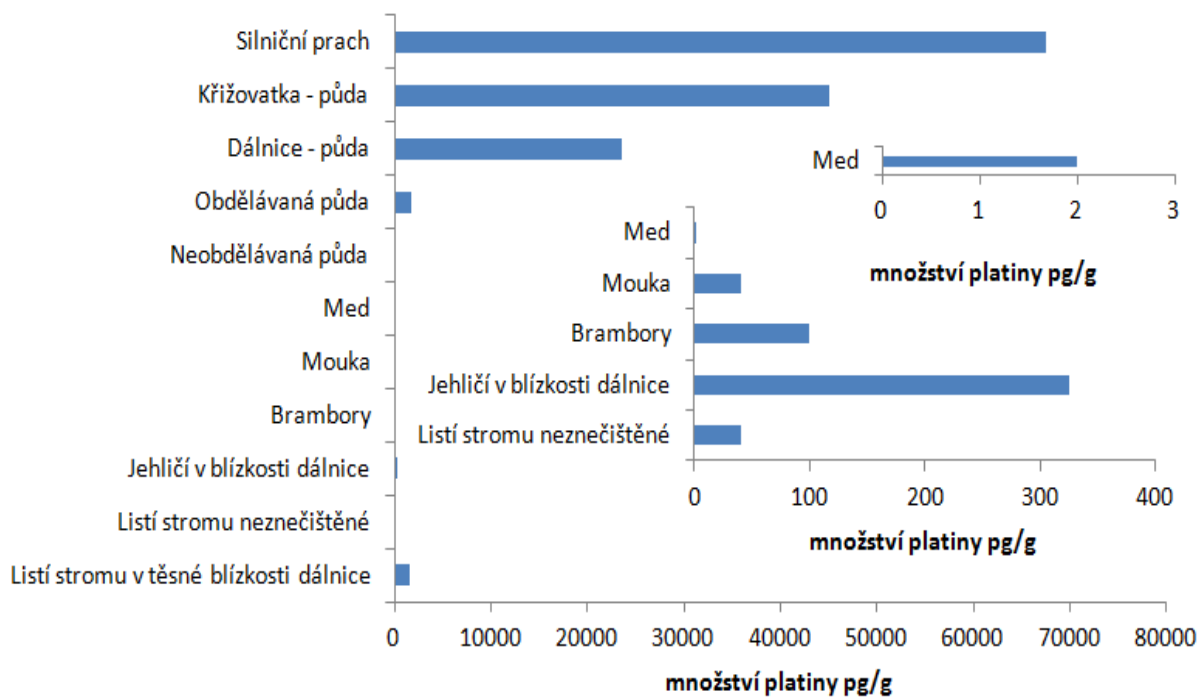


Obrázek 3: Parametry, které mohou ovlivnit uvolnění platiny a palladia z autokatalyzátoru [16].

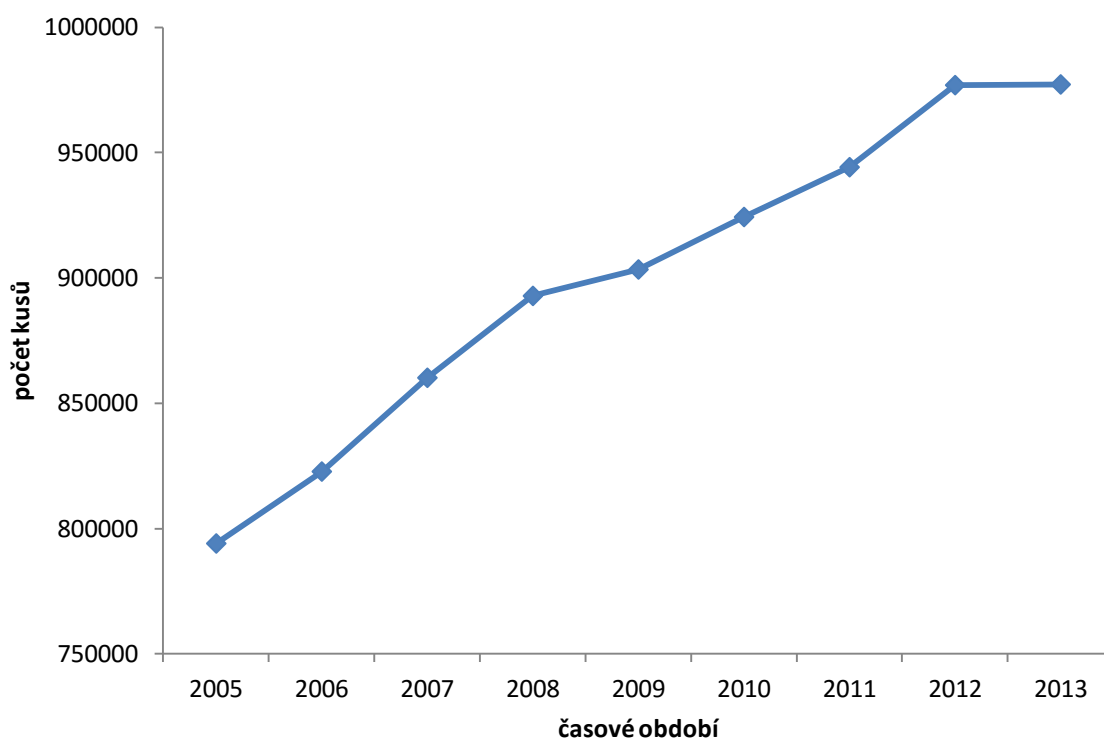


Obrázek 4: Migrační proces platiny a palladia z automobilových katalyzátorů do životního prostředí [17].

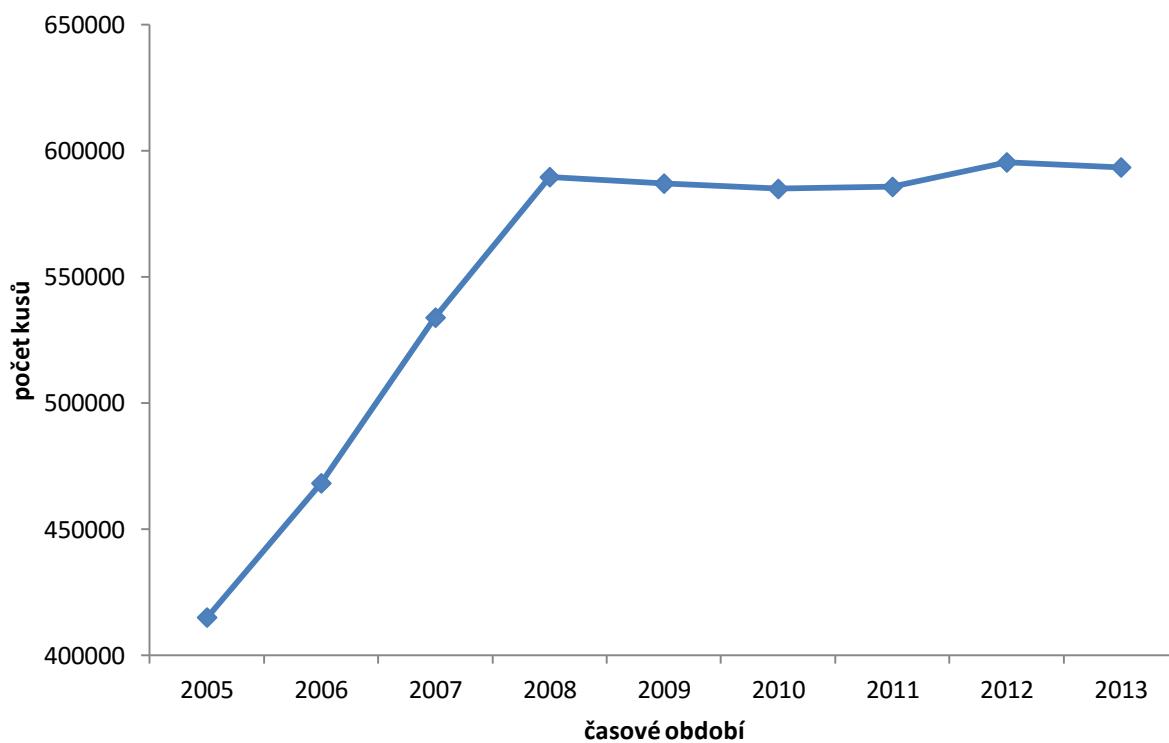
Množství platiny v různých maticích



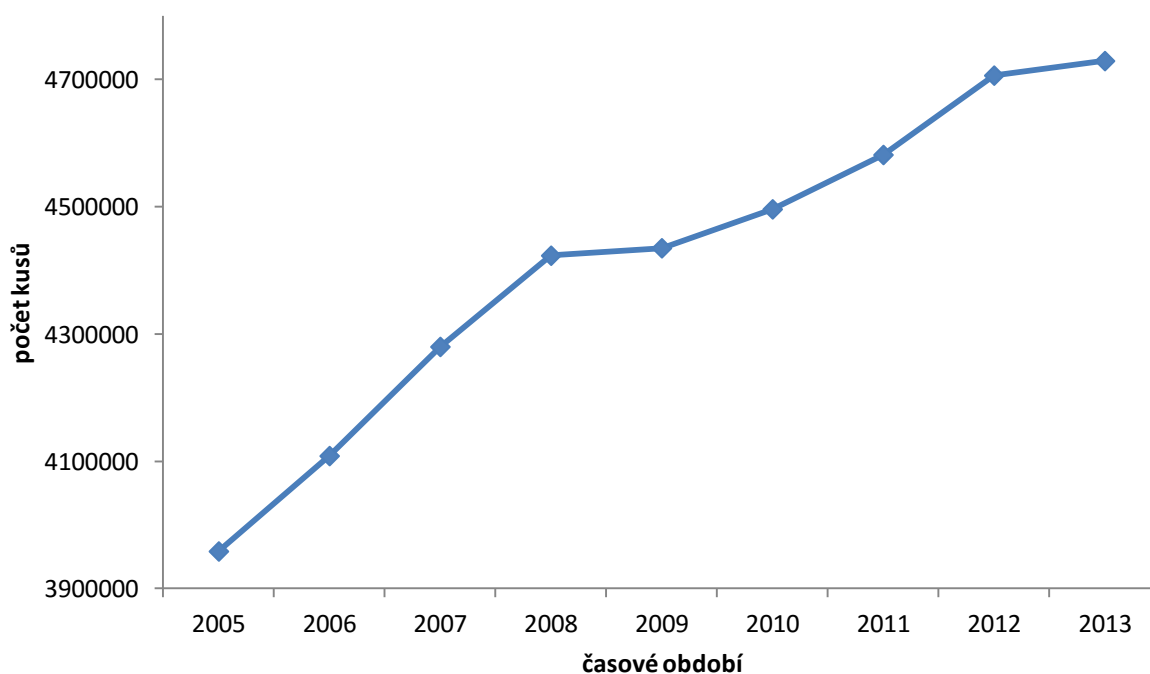
Graf 12: Množství platiny v různých maticích [18].



Graf 13: Počet motocyklů registrovaných v České republice v období 2005 až 2013 [15].

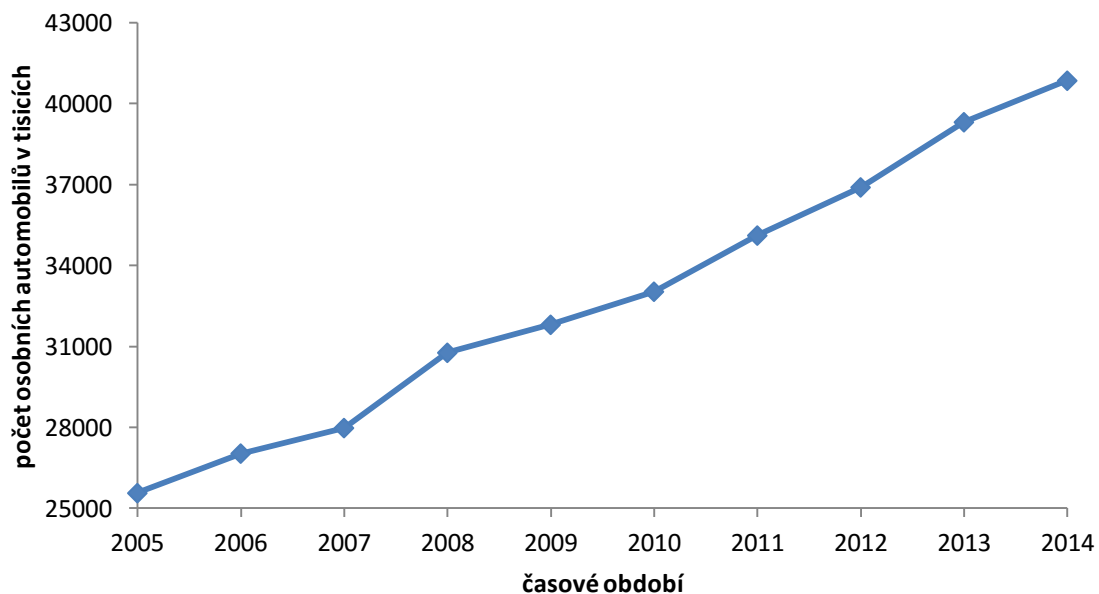


Graf 14: Počet nákladních automobilů registrovaných v České republice v období 2005 až 2013 [15].

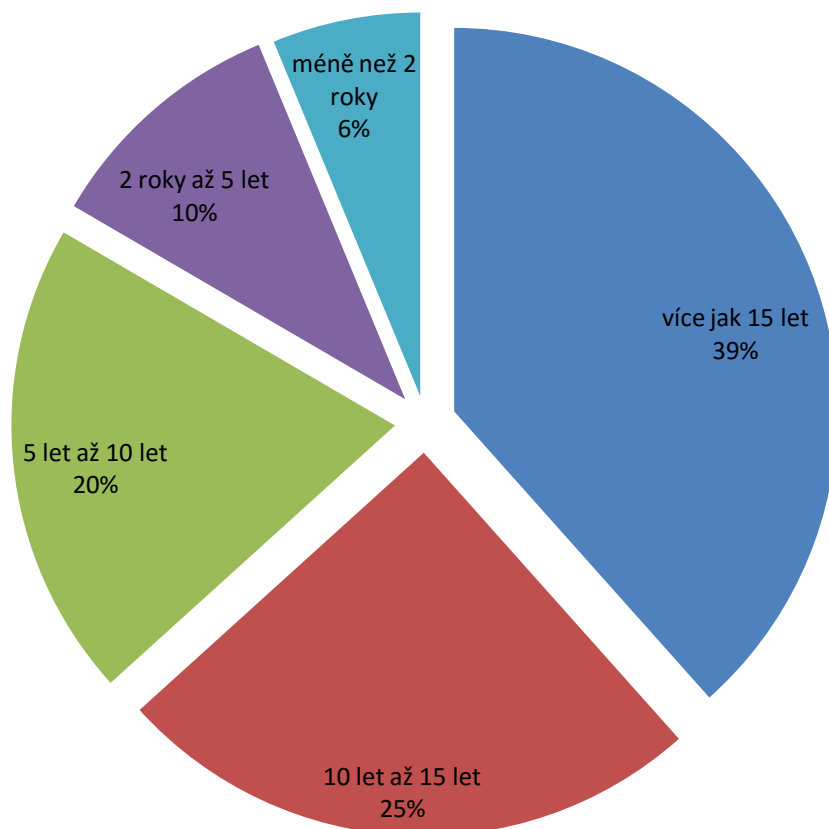


Graf 15: Počet osobních automobilů registrovaných v České republice v období 2005 až 2013 [15].

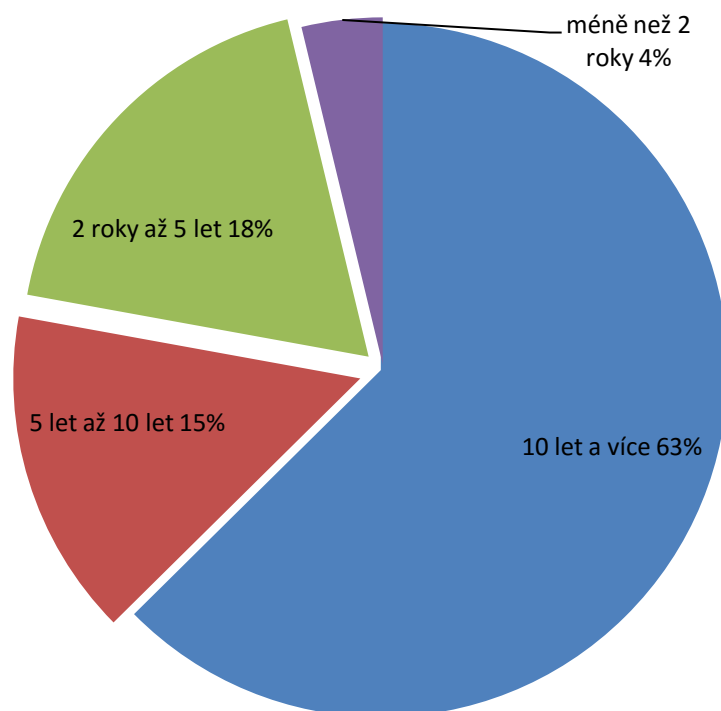
Nárůst osobních automobilů v České republice v období od 2005 do roku 2013 je necelých 19%. Počet nákladních automobilů stoupl o 42% a motocyklů o 23%. V Ruské federaci je nárůst osobních automobilů v období od 2005 do roku 2014 je přibližně o 60%.



Graf 16: Počet osobních automobilů registrovaných v Ruské Federaci v období 2005 až 2014 [19].



Graf 17: Stav vozového parku v ČR v roce 2014 [20].



Graf 18: Stav vozového parku v Ruské Federaci v roce 2014 [19].

Přibližně 64% vozového parku v České republice je starší 10 let a přibližně 70% z nich má najeto více než 75 000 km. U takto starších vozidel s těmito kilometry dochází ke značnému opotřebování katalyzátorů a tudíž i k uvolňování platiny a palladia do životního prostředí.

Podobné je to i v Ruské federaci, kde je přes 40 milionu osobních automobilů. 63% z nich je starších 10 let. V Moskvě je přibližně 3 840 000 osobních automobilů s průměrným věkem 9,8 let. To je 9,6% z celkového počtu automobilů v Ruské federaci. Vozový park osobních aut Moskvy čítá necelých 82% celého vozového parku osobních aut v České republice [21], [22].

2.4 Emise platiny a palladia z katalyzátorů

Povrch katalyzátoru je během používání chemicky, fyzikálně, rychlým střídáním redoxních podmínek, vysokou teplotou a mechanicky opotřebováván.

Toto opotřebování má za následek emisi platiny a palladia do složek životního prostředí. Nejvyšší akumulace těchto kovů je v blízkosti silničních komunikací. Dále pak v městských aglomeracích se zvýšenou dopravní situací [1].

Měření prokázalo emisi platiny a palladia v množství až 0,8 $\mu\text{g}/\text{km}$. V současné době je v České republice přibližně 4 700 000 osobních automobilů, dle grafu 14. Průměrný roční nájezd v kilometrech činí 11 903 km. To znamená, že ročně se v České republice může uvolnit až 50 kg platiny a palladia do životního prostředí [23], [24].

Průměrná životnost osobních automobilů v Evropě je uváděna 12,5 let, s tím je spojena i životnost jednotlivých dílů [25].

Při vysokých teplotách jsou katalyzátory, převážně pak kovy obsahující katalyzátor, náchylné k deaktivaci slinováním. Slinování je sváření malých částic kovů dohromady pod bodem tání kovů. To vede ke snížení plochy povrchu a nižší katalytickou aktivitu. Sloučeniny platiny a palladia jsou toxické a některé sloučeniny palladia jsou karcinogenní [26].

2.5 Sloučeniny platiny a palladia

2.5.1 Oxidy

K oxidům typu MO patří oxid palladnatý. Tento oxid vzniká přímou syntézou nebo také rozkladem dusičnanu palladnatého. Dalším typem oxidů je MO₂, do této skupiny patří oxid platičitý [27].

2.5.2 Halogenidy

Mezi prakticky významné halogenidy se řadí chlorid palladnatý. Tento chlorid se připravuje přímou syntézou prvků za vysoké teploty.

Platina vytváří 4 chloridy. Jedná se o chlorid platný, ten je stálý pouze při teplotě mezi 581°C a 583°C. Druhým chloridem je chlorid platnatý, ten je stabilnější v širší teplotní oblasti a to od teploty 435°C až 581°C. V teplotní oblasti od 370°C do 435°C je stabilní chlorid platitý. Pod teplotou 370°C je nakonec stabilní chlorid platičitý [28].

2.5.3 Koordinační sloučeniny

Palladium tvoří převážně dvojmocné komplexní sloučeniny. Čtyřmocné komplexní sloučeniny palladia tvoří dobře komplexní anionty, ale nejsou schopny vytvořit komplexní kationty.

Platina tvoří široké spektrum komplexních sloučenin. Tyto komplexní sloučeniny se dají odvodit podle tabulky 3 [28].

Tabulka 3: Přehled komplexních sloučenin platiny [28].

	<i>Sloučeniny</i>		
	<i>Platnaté</i>	<i>Platité</i>	<i>Platičité</i>
Acidosloučeniny	$M_2' [PtX_4]$	$M' [PtX_4]$ $M_2' [PtOX_3]$	$M_2' [PtX_6]$ $M_2' [PtO_2X_2]$
Amoniakáty	$[Ptam_4]X_2$ $[PtXam_3]X$ $[PtX_2am_4]X$		$[Ptam_6]X_4$ $[PtX_2am_4]X_2$

Tabulka 4: Přehled vybraných sloučenin platiny a palladia [29].

Druh sloučenin	Platina	Palladium
Oxidy	Oxid platnatý/ platičitý	Oxid palladnatý
Sulfidy	Sulfid platnatý/ platičitý	Sulfid palladnatý / palladničitý
Chloridy	Chlorid platnatý/ platičitý	Chlorid palladnatý / palladničitý
Jodidy	Jodid platnatý	Jodid palladnatý
Bromidy	Bromid platnatý/ platičitý	-
Hydroxidy	Hydroxid platnatý/ platičitý	-
Kyanidy	Kyanid platnatý	Kyanid palladnatý

2.6 Negativní účinky

Jak již bylo zmíněno, dostává se platina a palladium do životního prostředí zejména díky výfukových emisí vozidel používající katalyzátor.

2.6.1 Platina

V případě kovové platiny, která je inertní, nedochází k významným negativním účinkům. Naproti tomu některé sloučeniny s chlorem jsou silnými alergeny. Proto je třeba vzít v úvahu potenciální zdravotní rizika se zvyšující se koncentrací spojené. Nejvyššímu riziku se tedy vystavují lidé žijící v oblasti s vysokou frekvencí automobilové dopravy [30].

Chronické vystavení platinovým emisím vede k platinose. Platinosa je alergická reakce projevující se kožní vyrážkou nebo poškozením dýchacích cest [31].

2.6.2 Palladium

V posledních letech došlo k nárůstu využívání palladia ve více odvětvích. Do těchto odvětví spadá využití v zubním lékařství, výroba šperků, výroba elektrických spotřebičů, ale také právě v automobilových katalyzátorech.

Negativní účinek tohoto kovu pociťují osoby citlivé na tento kov. U těchto osob vyvolává palladium alergickou reakci již při nízkých dávkách. Zvláště citlivé jsou pak osoby, které mají již alergii na nikl.

Riziku jsou vystaveni horníci, zubní technici a pracovníci z chemických provozů, kde se palladium zpracovává. Alergie na palladium vyvolává podráždění očí a pokožky. Zbývá populace pak přichází do kontaktu s palladiem pomocí výrobků z palladia a také výfukových emisí [32].

2.7 Biologická dostupnost platiny a palladia

2.7.1 Faktory ovlivňující bioakumulaci

Je známo, že příjem běžných těžkých kovů, i příjem platiny a palladia živočichy je závislý na různých faktorech, jako je koncentrace, doba expozice nebo způsob aplikace sloučenin kovů (např. orální, intravenózní, inhalace nebo z kapalných roztoků). Dále mezi důležité faktory patří tkáň, do kterých se kovy akumuluji [16].

2.7.2 Suchozemský živočichové

Byly provedeny laboratorní testy na myši obecné. Orální, intravenózní, intratracheální a inhalační expozice na myších. Při nitrožilní expozici březí samic myši, byly platina i palladium nalezeny v ledvinách, játrech, placentě, vaječnicích, plicích, v kostní dřeni a krvi matky i plodu.

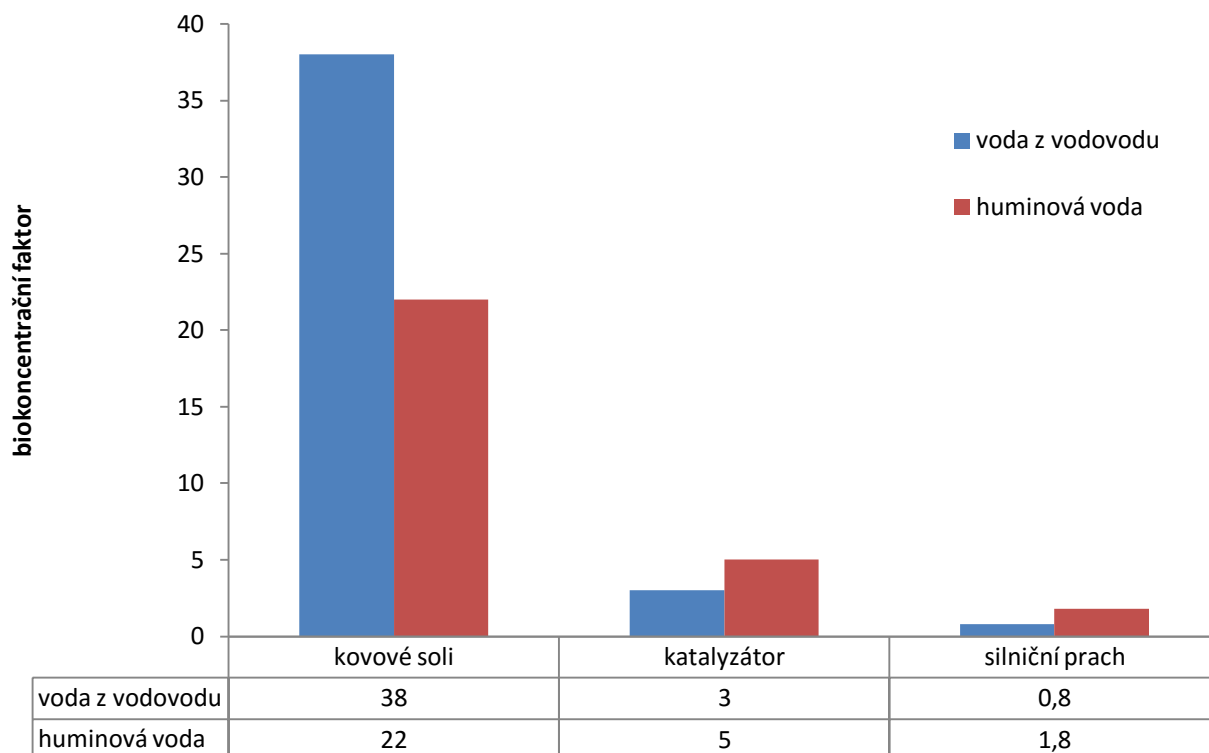
Byly také provedeny polní studie na sokolu stěhovavém a na krahujci obecném. Tyto polní studie byly důkazem zvyšování koncentrace platiny a palladia v krvi, játrech a ledvinách. Kovy byly také detekovány ve vejcích, které byly analyzovány bez skořápek [16].

2.7.3 Vodní živočichové

V posledních letech převažují laboratorní studie nad polními. Pro testování je často zvolen sladkovodní živočich beruška vodní (*Asellus aquaticus*). Tento sladkovodní korýš dosahuje velikosti až 13mm a jedná se o všežravce. Druhým, v laboratořích testovaným živočichem, je

mušle slávička mnohotvárná (*Dreissena polymorpha*). Jedná se o invazivní druh žijící ve sladkovodních vodách.

Mezi testované ryby patří úhoř říční (*Anguilla anguilla*) nebo parma obecná (*Barbus barbus*) [16].



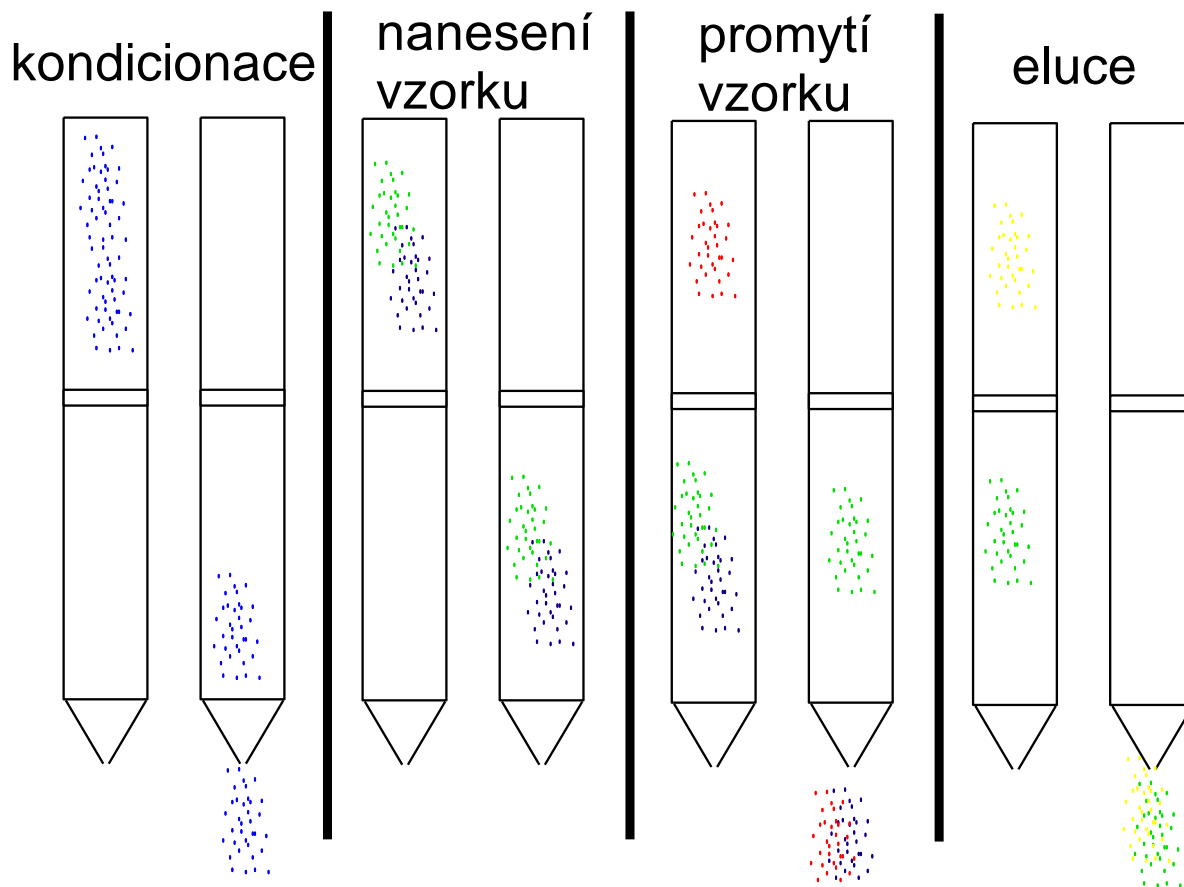
Graf 19: Faktory biokoncentrace (BCF = mušlí tkáň/ koncentrace kovu ve vodě) pro hromadění platiny a palladia ve slávičce mnohotvárné (*Dreiseen polymorpha*) vystavené vodě z vodovodu a humínové vodě, obsahující rozpuštěné soli platiny a palladia ze standardů, katalytického materiálu a silničního prachu [16].

2.8 Metody separace kovů

2.8.1 Extrakce tuhou fází (solid phase extraction - SPE)

Po rozložení vzorku a převedení do kapalně fáze obsahuje analyt mnoho iontů, které mohou rušit vlastní analýzu, a proto je nutné separovat požadovaný iont. K této separaci může posloužit extrakce na tuhou fázi. Pracuje na principu sorbování polutantů na pevný sorbent. Je nutné, aby se hledaný iont sorboval více než ostatní ionty v matrici. Po sorpci následuje desorpce vhodným rozpouštědlem.

Extrakce tuhou fází se dá rozdělit na 4 základní kroky. Prvním je kondicionace sorbentu. V tomto kroku dochází k přípravě sorbentu na sorpci vybraného iontu. V druhém kroku nanese vzorek na sorbent. Ve třetím kroku dojde k promytí vzorku a odstranění méně nasorbovaných iontů. Poslední krok je nazýván eluce a dochází zde k desorpci hledaného iontu ze sorbentu [33].



Obrázek 5: Schéma extrakce tuhou fází.

2.8.2 Chromatografie na iontoměničích

Chromatografie na iontoměničích je separační metoda se stacionární fází na bázi ionexů. Stacionární fáze zachycuje určitý druh iontů výměnou za jiný. Podstata metody je založena na silných elektrostatických interakcích mezi ionizovanými funkčními skupinami stacionární fáze a ionty opačně nabitými v roztoku.

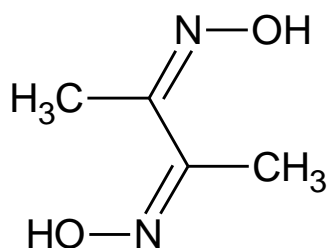
Dochází k výměně iontů kladně nabitými – katex, a záporně nabitými – anex.

Po navázání a separaci iontů musí být kolona vymyta od zbylých kovů, které mohly zůstat navázané na stacionární fázi [34].

2.8.3 Použité sorbenty

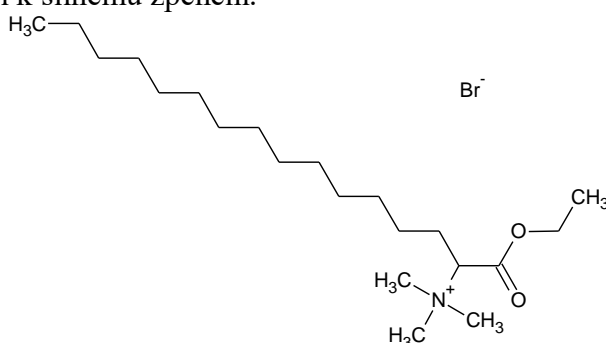
Diacetyldioxim (dimethylglyoxim, DMG)

Diacetyldioxim byl jako sorbent vybrán díky jeho vlastnostem tvořit stabilní komplexy se všemi $3d^5$ - $3d^{10}$ kovy. Tyto komplexy jsou rozpustné ve vodě. Žlutý komplex tvořený palladiem není rozpustný ve vodě. Komplex palladia a DMG se rozpustí až v přítomnosti amoniaku [35].



Karbaethoxypentadecyltrimethylammonium bromid (Septonex[®])

Jedná se o bílou až nažloutlou krystalickou látku. Septonex je dobře rozpustný ve vodě, pouze při třepání dochází k silnému zpěnění.



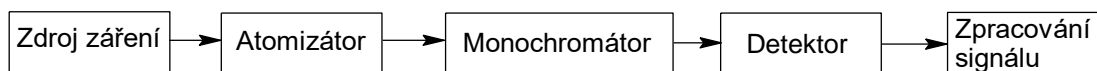
Dowex 50WX8 hydrogenová forma

Dowex 50WX8 je gelová pryskyřice na bázi kopolymeru styrenu a divinylbenzenu o velikosti částic 200 – 400 mesh (63 - 150 μ m). Výhodou této matrice je možnost separace za velmi kyselého pH. Pryskyřice může být použita v separačním médiu pro TLC a LPLC [36].

2.9 Metody stanovení

2.9.1 Elektrotermická atomová absorpční spektrometrie – ET-AAS

Metoda atomové absorpční spektrometrie patří mezi jednu z nejrozšířenějších metod anorganické prvkové analýzy. Touto metodou je možné stanovit až 68 prvků pro koncentrace nižší jak 1ng/g.



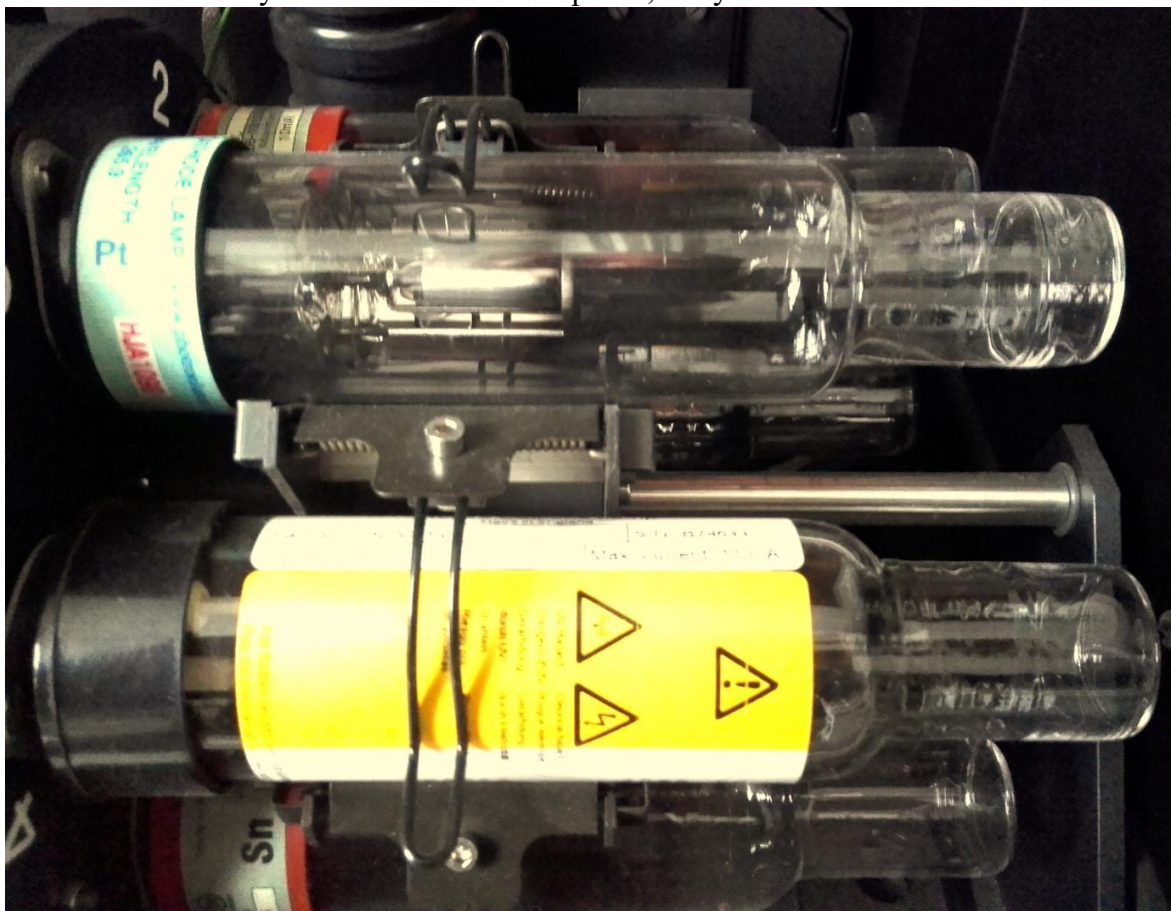
Obrázek 6: Schéma metody.

Zdroj záření je v atomové absorpční spektrometrii výhradně čarový. Čarový zdroj záření emituje intenzivní zářivou energii, která je soustředěna do úzkého spektrálního intervalu. Velikost této energie neovlivňuje absorbanci, ale ovlivňuje odstup signálu od šumu.

V atomové absorpční spektrometrii se využívají tři zdroje čarového záření:

- výbojky s dutou katodou - HCL
- bezelektroodové výbojky – EDL
- superlamps

Výbojky s dutou katodou jsou nejpoužívanějším zdrojem záření. Je to evakuovaná skleněná baňka naplněná plnicím plynem (Ne nebo Ar) o tlaku 100 – 200 Pa. Uvnitř je umístěna dutá katoda vyrobená z velmi čistého prvku, který chceme stanovit.



Obrázek 7: duté katody pro platinu a palladium v ET-AAS ZEE nit 60

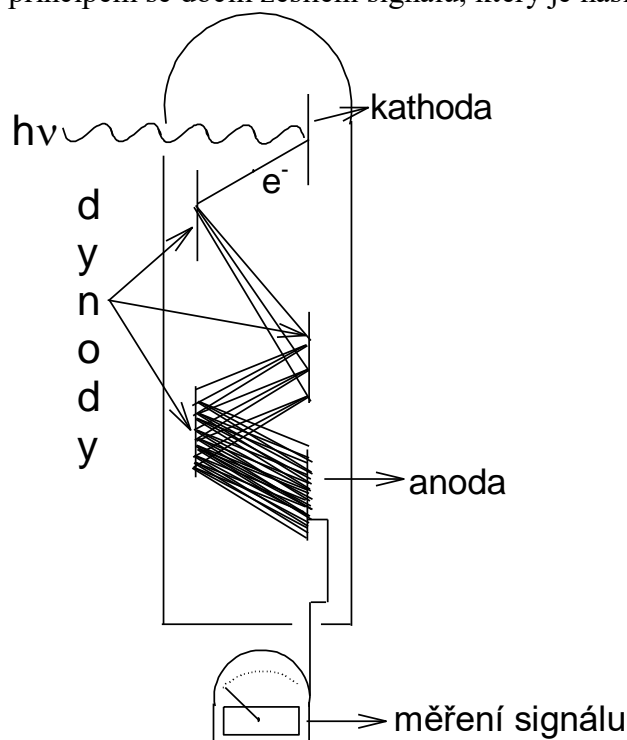
Optický systém má za úkol vést paprsek záření až do disperzního prvku. Disperzní prvek separuje příslušný spektrální interval. Do optického systému řadíme například optické čočky, zrcadla, rotační zrcadla.

Disperzním prvkem je monochromátor, který slouží k izolaci příslušné emisní čáry ze spektra čarového zdroje. Velikost intervalu vlnových délek se s velikostí vstupní štěrbinou monochromátoru mění.

Atomizace může probíhat v plameni nebo elektrotermicky. Elektrotermická atomizace dosahuje vyšší citlivosti než atomizace plamenem. Jedná se o zařízení vyhřáté na určitou teplotu pomocí elektrického proudu. Jako materiál pro atomizátor je často využíván grafit, který zvládá teploty atomizace až do 3000°C. Atomizátor pracuje v ochranné atmosféře argonu, aby nedocházelo k oxidaci v atomizátoru.

Pro detekci je nejčastěji využíván fotonásobič. Jedná se o evakuovanou skleněnou baňku. Uvnitř fotonásobiče je fotocitlivá katoda, anoda a systém dynod. Fotonásobič musí pracovat bez přístupu vnějšího světla, aby došlo k správnému zpracování signálu. Izolovaný paprsek – foton dopadne na světlocitlivou vrstvu a dojde k vyražení elektronu. Vyražený elektron je urychlen v elektrickém poli a dopadne na první z dynod. Dopad elektronu způsobí vyražení několika (maximálně 4) elektronů. Vyražené elektrony jsou přitahovány další dynodou a celé

se to opakuje. Tímto principem se docílí zesílení signálu, který je následně zpracován [37].



Obrázek 8: Schéma fotonásobiče [38].

2.9.2 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Metoda ICP-MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem), využívá plazmu jako malý mrak částečně ionizovaného (1%) a horkého (kolem 8 000 K) plynného argonu. K analýze se používají kapalné vzorky, které jsou převedeny na aerosol pomocí zmlžovače. Při vysoké teplotě plazmatu se rozpouštědlo obsahující vzorek odpaří. Samotný vzorek je rozložen na atomy, které jsou převážně ionizovány.

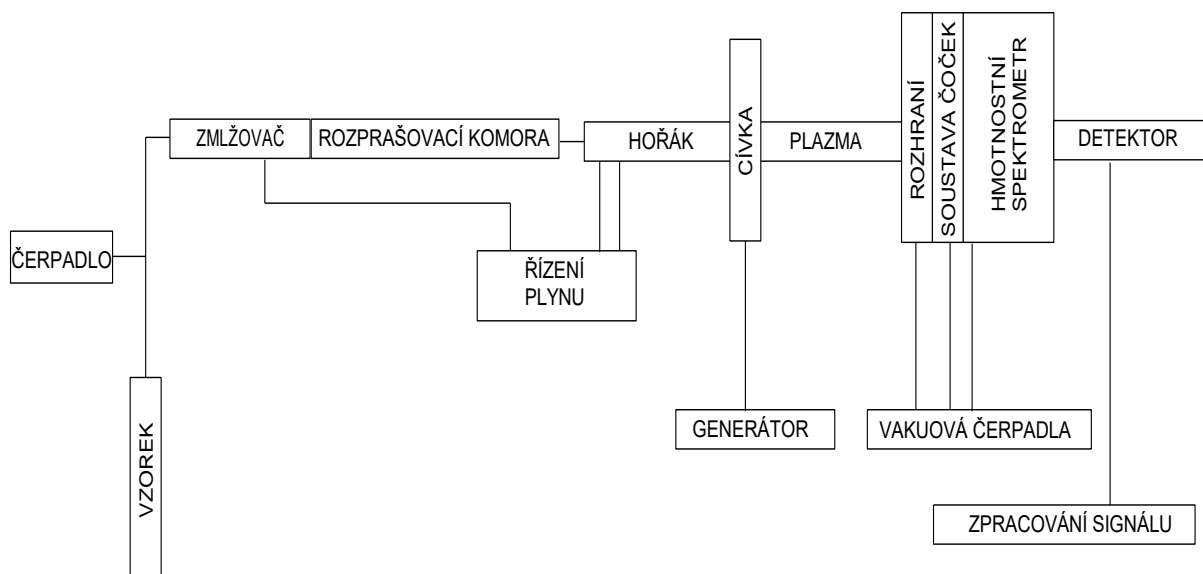
Separace iontů a prvků je provedena díky rozdílným poměrům m/z , neboli hmotnosti k/ke náboji iontů.

Mez detekce metody (*LOD*) je převážně závislá na spektrálních rušivých vlivech. Mezi tyto rušivé vlivy se řadí izotopy jiných prvků se stejnou hmotností jako izotop analytu. Dále polyatomové ionty, které obsahují argon nebo kyslík. V neposlední řadě také ionty s nábojovým číslem +II.

Tabulka 5: Přehled spektrálních rušivých vlivů, výběr izotopů a meze detekce pro kvadrupólový přístroj ICP-MS [39].

Prvek	Izotop	Výskyt izotopu v %	Mez detekce v $\mu\text{g/l}$	Teoretické rušivé vlivy		Prakticky důležité rušivé vlivy
				Prvky	Polyatomové ionty	
Platina	^{195}Pt	33,8	0,5	-	HfO	-
Palladium	^{105}Pd	22,3	0,5	Cd	MoO, ZrO	Cd
	^{108}Pd	26,5	0,1	-	-	-

Kromě spektrálních rušivých vlivů mohou ovlivnit výsledek metody také nespektrální rušivé vlivy. Nespektrální vlivy jsou mnohdy nazývány jako vlivy matrice. Tyto vlivy mohou nastat v oblastech zmlžování (může dojít k ucpání zmlžovače), v plazmatu nebo na rozhraní čoček [39].



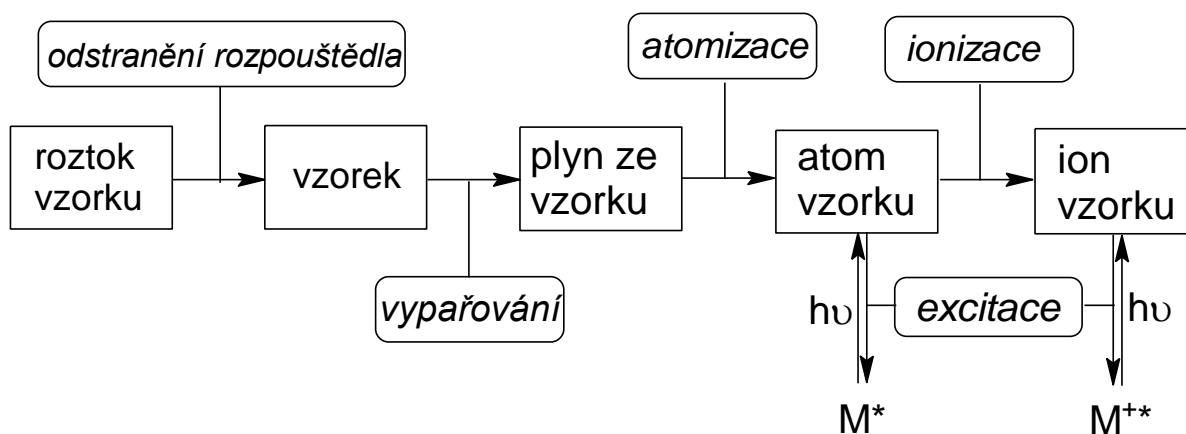
Obrázek 9: Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem [39].

2.9.3 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

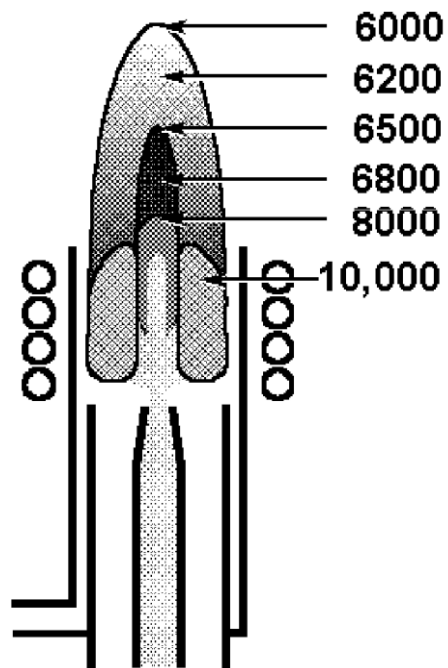
Podstata metody je optické spektrometrické měření atomové emise. Vzorek je zmlžen a takto vzniklý aerosol je veden do plazmového hořáku. V plazmovém hořáku dochází k excitaci vzorku. Charakteristická spektra každého prvku jsou buzena plazmatem. Vzniklá spektra jsou dispergována mřížkovým spektrometrem a intenzita čar je zpracována v detektoru [40].

Vzorek je pomocí zmlžovače převeden na aerosol a ten je veden do plazmatu. Vlivem vysoké teploty se rozpouštědlo obsahující vzorek odpaří. Vzorek je následně rozložen na atomy a ty jsou následně ionizovány.

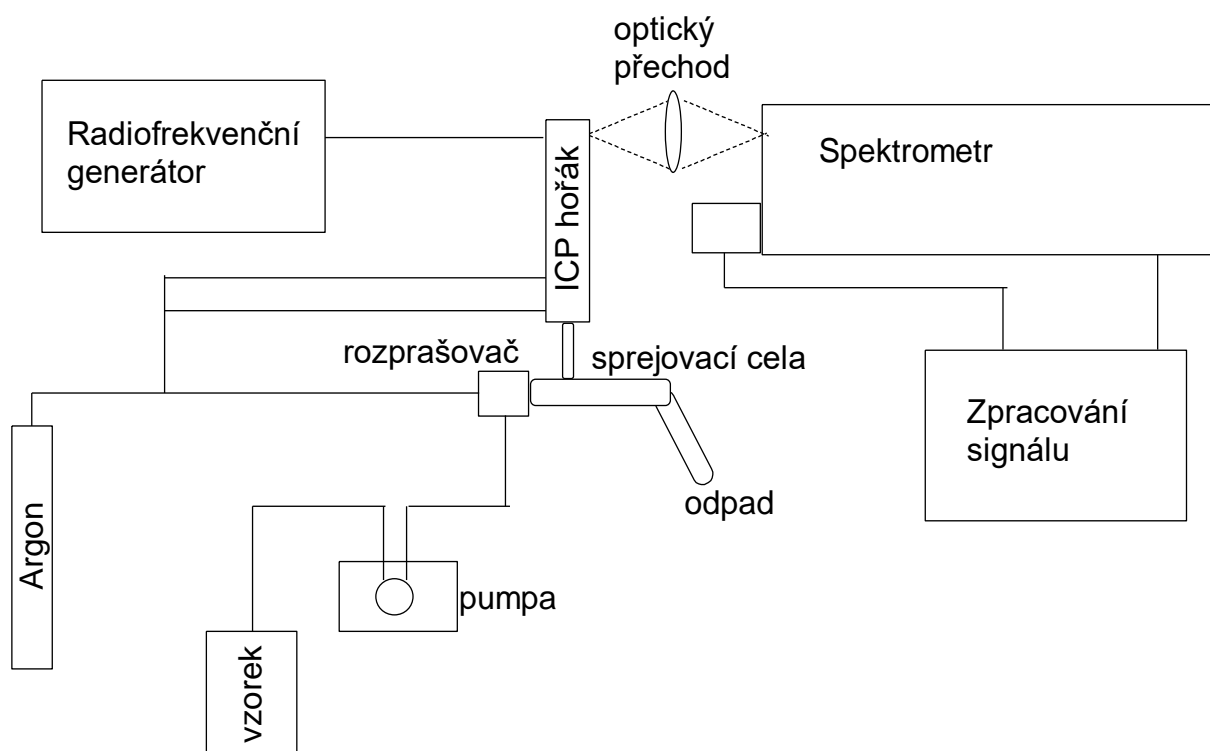
Výhoda této metody je vysoká teplota plazmatu. Teplotní oblasti plazmového výboje jsou znázorněny na obrázku 10. [40].



Obrázek 10: Princip ICP-OES [41].



Obrázek 11: Teplotní oblasti výboje v ICP (v K) [41].



Obrázek 12: Schéma ICP-OES instrumentace [42].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato práce se zabývá vlivem zvyšující se automobilové dopravy ke vztahu k životnímu prostředí. Zabývá se výskytem platiny a palladia ve složkách životního prostředí.

3.1 Brno, ČR

3.1.1 Seznam použitých chemikálií a sorbentu

Kyselina chlorovodíková 37 % (HCl), Analytika spol s.r.o., Praha, ČR.

Kyselina dusičná 67 % (HNO₃), Penta, Chrudim, ČR.

Aceton (C₃H₆O), Ing. Petr Švec, Penta, Praha 6, Výrobní divize Chrudim, ČR.

Ethylalkohol absolutní p.a. (CH₃CH₂OH), Ing. Petr Švec, Penta, Praha 6, Výrobní divize Chrudim, ČR.

Acetonitril (CH₃CN), Ing. Petr Švec, Penta, Praha 6, Výrobní divize Chrudim, ČR.

Septonex® – karbaethoxypentadecyltrimethylammonium bromid (C₂₁H₄₄O₂NBr), GNB a.s., Praha.

Diacetyldioxim (DMG) p. a., Lachema n. p., Brno, ČR.

Vodný kalibrační roztok platiny o koncentraci $1 \pm 0,002$ g/l v 5 % HCl, ASTASOL Analytika spol. s.r.o., Praha.

Vodný kalibrační roztok palladia o koncentraci $1 \pm 0,002$ g/l v 5 % HCl, ASTASOL Analytika spol. s.r.o., Praha.

Silikagel C18, Agilent Technologies, Lake Forest, Kalifornie, USA.

3.1.2 Reálné vzorky

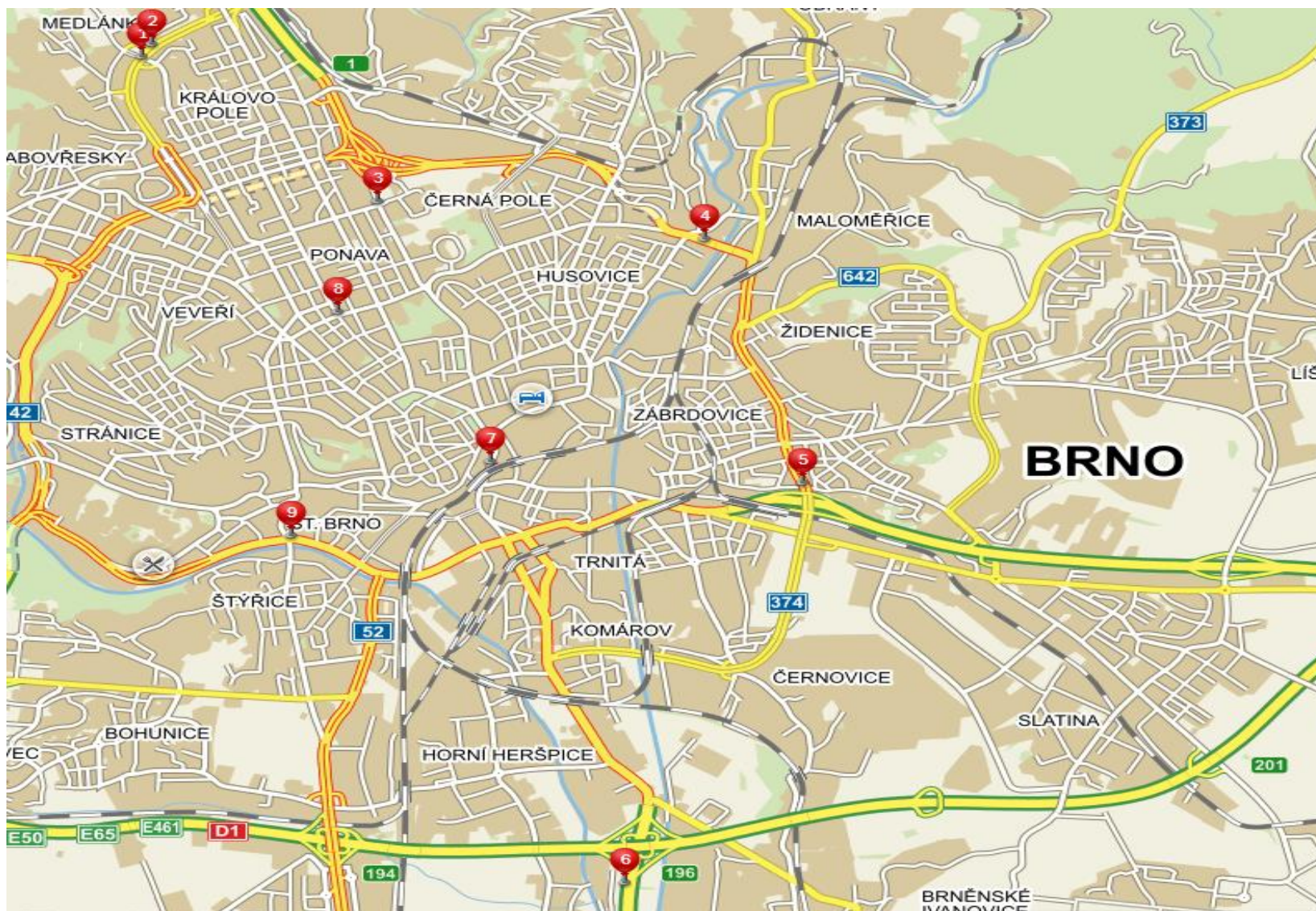
Vzorky, které byly použity pro stanovení platiny a palladia, byly odebrány na devíti různých místech na území města Brna. Odebírání vzorku probíhalo od září 2014 až do ledna 2015.

3.1.3 Odběr vzorku

Vzorky půdy a trávy byly odebírány v rozsahu září až prosinec 2014 v blízkosti rušné dopravní komunikace. Při výběru míst byl brán ohled na vysokou frekvenci automobilové dopravy. Odběrová místa byla na dálnici D2, ulice Kotlářská, Koliště, Sportovní, ulice Otakara Ševčíka, Hradecká a Poříčí. Na ulici Hradecká byly vzorky odebírány ve směru do centra a v opačném směru. Dále byla vybrána křižovatka Tomkovo náměstí, kde dochází k častým dopravním komplikacím a tudíž i zvyšování koncentrace stanovovaných kovů.

Pro monitoring byly odebírány dva druhy bodových vzorků. Jedním byla půdní matrice a druhá travní vegetace. Po odběru byly vzorky převezeny do laboratoře, kde byly následně zpracovány.

Při zpracování půdní matrice, byly odebrány veškeré rostlinné složky. A půda byla vysušena při laboratorní teplotě po dobu 7 dnů.



Obrázek 13: Místa odběrů vzorků v Brně.

Tabulka 6: Místa odběrů vzorků Brno [43].

Označení na mapě	Název umístění	Datum odběru vzorků	Charakterizace místa	GPS souřadnice	Počet automobilů za hodinu
1.	Hradecká – směr Řečkovice		rychlostní silnice – Brněnský okruh	49°13'47.300"N, 16°34'48.300"E	630
2.	Hradecká – směr centrum mě		rychlostní silnice – Brněnský okruh	49°13'47.759"N, 16°34'47.560"E	630
3.	ulice Sportovní		křižovatka v centru města	49°13'1.656"N, 16°36'15.039"E	-
4.	Tomkovo náměstí		vysoce frekventovaná křižovatka	49°12'47.963"N, 16°38'16.412"E	1186
5.	ulice Otakara Ševčíka		nájezd na dálnici	49°11'27.825"N, 16°38'54.364"E	1466
6.	dálnice D2		Dálnice	49°9'17.185"N, 16°37'47.436"E	2013
7.	Koliště		křižovatka v centru města	49°11'35.136"N, 16°36'57.035"E	-
8.	ulice Kotlářská		křižovatka v centru města	49°12'24.625"N, 16°36'3.952"E	-
9.	Poříčí		křižovatka v centru města	49°11'11.716"N, 16°35'44.651"E	805

U odběrových míst ulice Sportovní, Koliště a u ulice Kotlářská nemohl být z dostupných zdrojů dodán počet automobilů projíždějící touto lokalitou za hodinu.

3.1.4 Navážka vzorku

K navažování vzorku byly použity analytické váhy s přesností na čtyři desetinná místa.



Obrázek 14: Analytické váhy od firmy SCALTEC

3.1.5 Postup rozkladu vzorku

K rozkladu 10g vzorku byla použita směs koncentrovaných kyselin dusičné a chlorovodíkové v poměru 1:3 (lučavka královská). Nejdříve byla ke vzorku přidána koncentrovaná kyselina dusičná o objemu 15ml. Tato směs se ponechala 24 hodin v digestoři.



Obrázek 15: Louhování vzorku koncentrovanou kyselinou dusičnou

Po uplynutí dané doby se k vzorku přidala koncentrovaná kyselina chlorovodíková o objemu 45ml. Směs se vařila 2 hodiny pod zpětným chladičem. Po ochlazení se směs zfiltrovala a filtrát se nalil do odměrné baňky o objemu 50 ml a následovala metoda extrakce pevnou fází.



Obrázek 16: Var směsi vzorku a kyselin pod zpětným chladičem.

3.1.6 Extrakce vzorku

K extrakci vzorku byla využita metoda SPE (extrakce tuhou fází). Kolonky pro SPE extrakci byly použity BondElut C18 s hmotností sorbentu 500 mg.

Tabulka 7: Optimalizovaný postup extrakce platiny a palladia [44], [45].

	Platina	Palladium
Kondicionace	10 ml ethanolu	10 ml destilované vody
	10 ml destilované vody	
	10 ml 0,001mol/dm ³ Septonexu	
Nanesení vzorku	50 ml vzorku	50 ml vzorku s 2ml 0,00344mol/dm ³ diacetyldioximu
Promytí vzorku	10 ml destilované vody	5 ml destilované vody
Eluce	10 ml acetonitrilu	10 ml 1mol/dm ³ HCl v etanolu

Plastovou kolonkou BondElut C18 s obsahem sorbentu 500 mg bylo postupně prosáváno 1ml/min kapaliny dle tabulky 5. Nakonec byl jímán eluát. Tento eluát byl odpařen v teflonové misce. Odparek byl následně rozpuštěn v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 0,1 mol/dm³.

Vzorek byl převeden do odměrných baněk o objemu 10ml. Baňky byly doplněny po rysku 0,1 mol/dm³ kyselinou chlorovodíkovou.

3.1.7 Stanovení platiny a palladia atomovou absorpční spektrometrií s elektrotermickou atomizací

Pro stanovení platiny a palladia byla použita atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací na přístroji ZEE nit 60.

Z odměrných baněk se vzorkem byl odpipetován 1ml do plastové kyvety, která byla umístěna do autosampleru přístroje.

Pro platinu byla zvolena vlnová délka 265,9 nm, při které má maximální absorpční. Maximální absorpce pro palladium je při vlnové délce 247,6 nm.

Teplotní program byl pro oba tyto kovy velmi podobný, jediný rozdíl nastal při atomizaci v době zdržení, kdy má platina dobu zdržení 8 sekund a palladium 6 sekund.



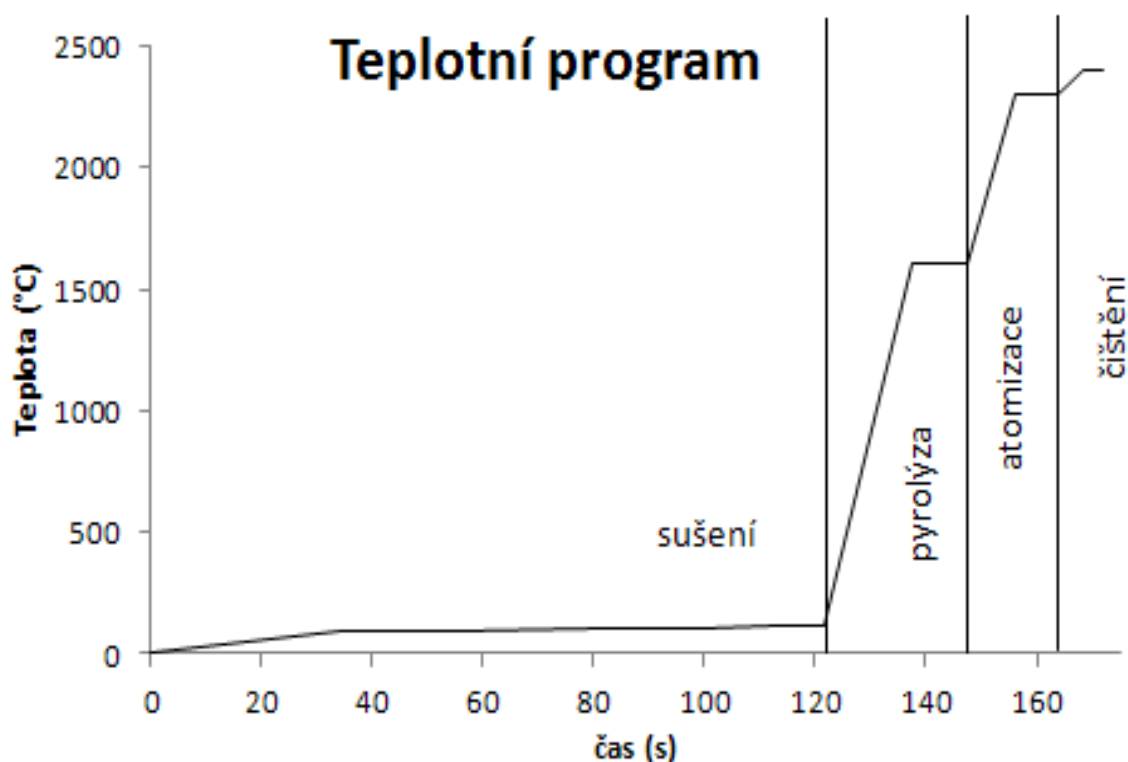
Obrázek 17: ZEE nit 60

Tabulka 8: Optimalizované podmínky na přístroji ZEEnit 60.

	Platina	Palladium
Kyveta	grafitová s platformou	grafitová s platformou
Šíře štěrbin	0,2mm	0,2mm
Objem nástřiku	20 μ l	20 μ l
Vlnová délka	265,9nm	247,6nm
Proud	8mA	8mA

Tabulka 9: Teplotní program platiny a palladia pro stanovení metodou ET-AAS na přístroji ZEEnit 60.

Teplotní program	Teplota (°C)	Nárůst teploty (°C/s)	Doba zdržení (s)	Celkový čas
Sušení 1.	90	5	20	34
Sušení 2.	105	3	20	25
Sušení 3.	110	2	10	12,5
Pyrolýza	950	250	10	13,4
Atomizace	2200	1400	6 Pd; 8 Pt	6 Pd, 8Pt
Čištění	2400	500	4,4	4,4



Graf 20: Grafické znázornění teplotního programu.

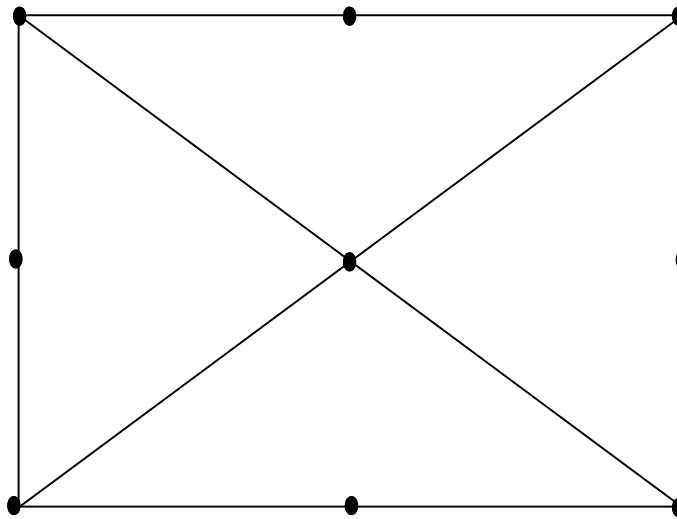
3.2 Moskva, Ruská federace

3.2.1 Odběr vzorků

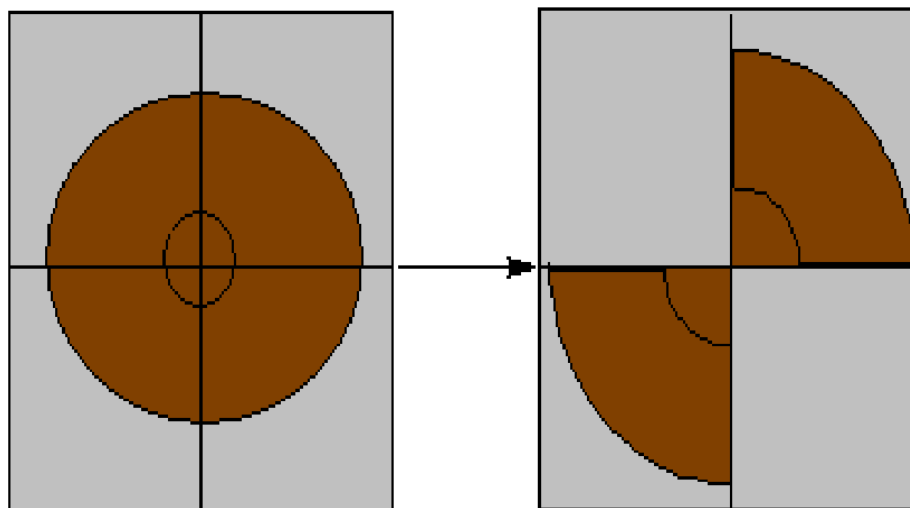
Odběr vzorku proběhl na místech, s vysokou frekvencí automobilové dopravy.

Vzorkovací místa byla vybrána tak, aby reprezentovala daný úsek každého odběrového bodu. Byla vytvořena vzorkovací síť o velikosti 10 x 10 m dle obrázku 18. Následně byly všechny dílčí vzorky smíchány a pomocí kvartace byl odebrán vzorek o hmotnosti 0,5 kg.

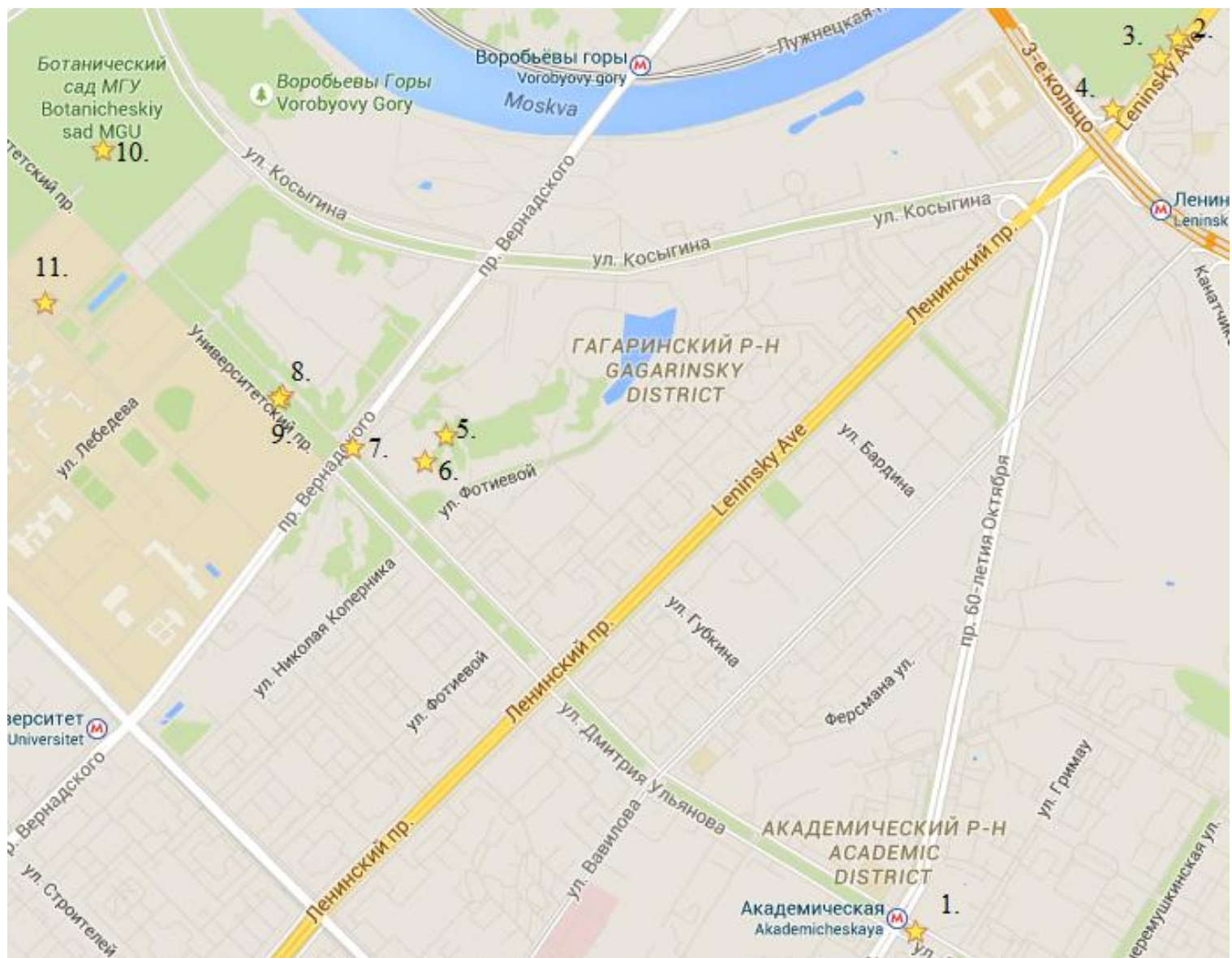
Tento vzorek byl vysušen při laboratorní teplotě 25°C po dobu 7 dnů. Po vysušení byl vzorek zbaven veškeré fauny a flory.



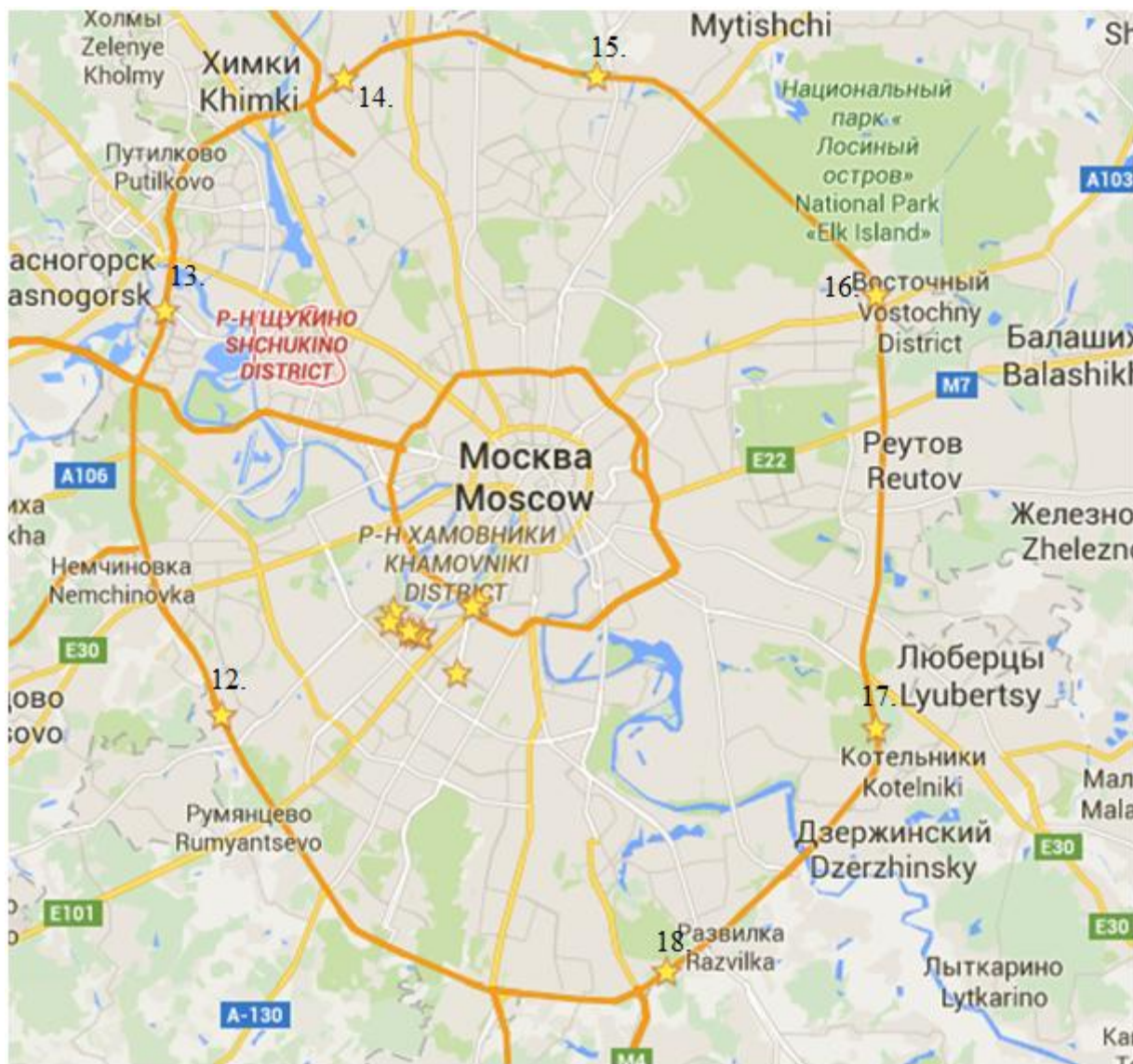
Obrázek 18: Schéma vzorkovací sítě 10x10m.



Obrázek 19: Kvartace vzorku půdy



Obrázek 20: Místa odběrů vzorků v centru města - Moskva.



Obrázek 21: Odběrová místa na MKAD (*Moskovskaja kolcevojaja avtomobilnaja doroga*).

Tabulka 10: Tabulka 6: Místa odběrů vzorků v Moskvě.

Označení vzorkovacího místa	Název místa odběru	Den odběru	koordináty	Vzdálenost od vozovky	Charakterizace místa	Počet aut za hodinu
1.	Akademicheskaya metro stanice	30.3.2016	55°41,252'N 37°34,468'E	5m	Vysoce frekventovaná víceproudá silnice	12758
2.	Neskuchny sad 1	30.3.2016	55°42,710'N 37°35,181'E	5m	Vysoce frekventovaná víceproudá silnice	15523
3.	Neskuchny sad 2	30.3.2016	55°42,742'N 37°35,235'E	10m	Vysoce frekventovaná víceproudá silnice	15523
4.	Leninskyprospekt Gagarinovo náměstí	30.3.2016	55°42,621'N 37°35,043'E	0m	Vysoce frekventovaná křižovatka	18429
5.	Dvorets Pionerov 1	30.3.2016	55°42,078'N 37°33,095'E	Pozadová hodnota	Městský park	0
6.	Dvorets Pionerov 2	30.3.2016	55°42,036'N 37°33,030'E	Pozadová hodnota	Městský park	0
7.	Vernadskogo prospekt	30.3.2016	55°42,060'N 37°32,818'E	0m	Vysoce frekventovaná víceproudá silnice	32469
8.	Universitsky prospekt 1	30.3.2016	55°42,145'N 37°32,614'E	5m	Frekventovaná víceproudá silnice	11624
9.	Universitsky prospekt 2	30.3.2016	55°42,140'N 37°32,605'E	15m	Frekventovaná víceproudá silnice	11624
10.	Les university	30.3.2016	55°42,555'N 37°32,088'E	Pozadová hodnota	Městský park	0
11.	Glavne zdanie university	30.3.2016	55°42,301'N 37°31,920'E	5m	Parkoviště u školy	400
12.	MKAD 1	15.4.2016	55°40'20.1"N 37°25'31.5"E	0m	Vysoce frekventovaná dálnice	-
13.	MKAD 2	15.4.2016	55°48'50.5"N 37°23'25.1"E	0m	Vysoce frekventovaná dálnice	-

14.	MKAD 3	15.4.2016	55°53'41.0"N 37°30'10.2"E	0m	Vysoce frekventovaná dálnice	-
15.	MKAD 4	15.4.2016	55°53'43.8"N 37°39'43.0"E	0m	Vysoce frekventovaná dálnice	-
16.	MKAD 5	15.4.2016	55°49'10.1"N 37°50'15.5"E	0m	Vysoce frekventovaná dálnice	-
17.	MKAD 6	15.4.2016	55°40'04.3"N 37°50'14.9"E	0m	Vysoce frekventovaná dálnice	-
18.	MKAD 7	15.4.2016	55°34'58.8"N 37°42'23.1"E	0m	Vysoce frekventovaná dálnice	-

Počet automobilů projíždějící úseky u odběrových míst na Moskevském okruhu MKAD (*Moskovskaja kolcevaja avtomobilnaja doroga*) není znám.

3.2.2 Seznam použitých chemikálií a sorbentu

Kyselina chlorovodíková 37 % (HCl), Komponent reaktiv, Moskva, RF

Kyselina dusičná 69% (HNO₃), Panreac, Barcelona, Španělsko

Pryskyřice DOWEX 50W-X8, Technosorbent, Moskva, RF

3.2.3 Postup rozkladu vzorku

Pro stanovení platiny a palladia bylo naváženo 10g vzorku, který byl vysušen při laboratorní teplotě po dobu 7 dnů. Vzorek byl rozpuštěn v 15ml koncentrované kyseliny dusičné a ponechán 24 hodin. Po 24 hodinách bylo přidáno 45ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Takto připravená směs byla přivedena k varu a po dobu 2 hodin se směs vařila pod zpětným chladičem.

Po ukončení varu byl snížen obsah vzorku odpařením. Po odpaření bylo přidáno 20ml 0,5mol/dm³. Takto připravený vzorek byl následně nanesen na kolonu obsahující sorbent DOWEX 50W-X8.

3.2.4 Separace platiny a palladia

3.2.4.1 Příprava kolony

Prvním krokem bylo vyčištění pryskyřice DOWEX 50W-X8 4mol/dm³ kyselinou chlorovodíkovou. Tento proces se opakoval třikrát. Následně byla pryskyřice smíchána s deionizovanou vodou a byla nanesená na kolonu. Konec kolony byl opatřen vatou, aby nedošlo k úniku pryskyřice.

3.2.4.2 Kondicionace pryskyřice a nanesení vzorku

Pryskyřice byla následně kondicionována 500 ml 0,5mol/dm³ kyseliny chlorovodíkové po dobu 3-4 hodiny. Když byla hladina přibližně 0,5 cm nad pryskyřicí, tak byl nanesen vzorek. Celý objem vzorku, přibližně 25 ml, byl nanesen na kolonu. Po dobu nanášení byl kladen důraz na nezvříení pryskyřice.

3.2.5 Eluce platiny a palladia, a vyčištění pryskyřice

Eluce proběhla kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 0,5 mol/dm³ a o objemu 120ml. Objem 120ml byl následně opět zredukován odpařením na 25 ml. Vzorek obsahující platinu i palladium byl následně proměřen na ICP-OES.

Po eluci byla pryskyřice vyčištěna 4 mol/dm³ kyselinou chlorovodíkovou o objemu 250 ml.

3.2.6 Stanovení platiny a palladia optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem

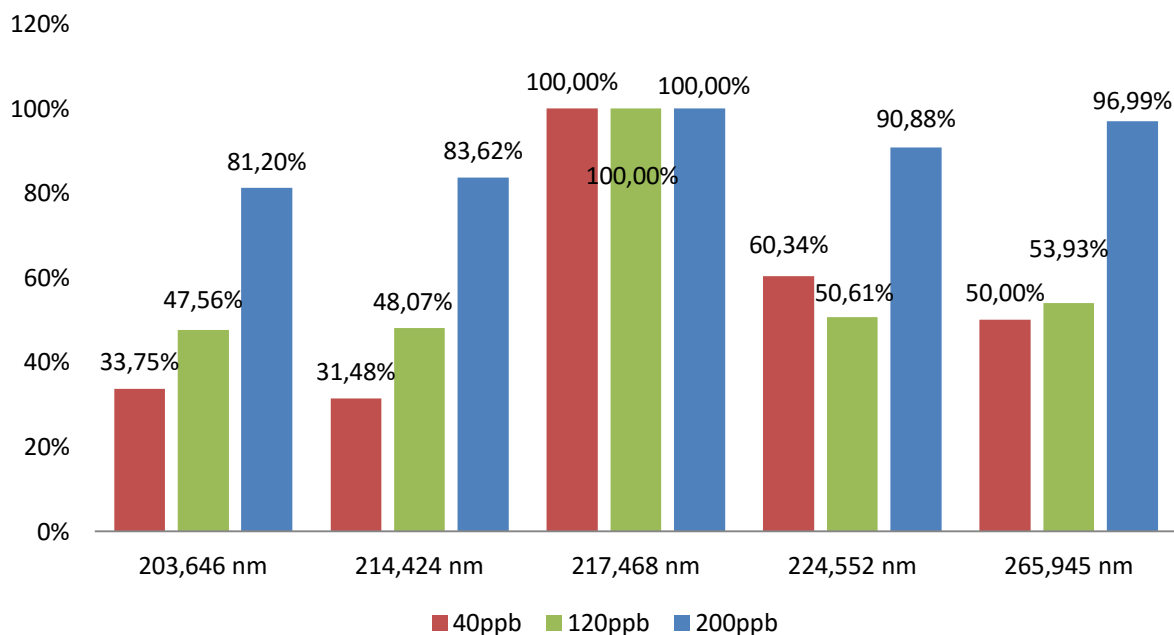
Tabulka 11: Podmínky ICP-OES přístroje.

Příkon do plazmatu (kW)	1,25
Průtok plazmatu (l/min)	15,0
Průtok přidavného argonu (l/min)	1,50
Průtok rozprašovače (l/min)	0,80
Replikace měření (s)	1,00
Doba stabilizace signálu (s)	15
Doba zdržení vzorku (s)	30
Rychlost nasávání (rpm)	15
Čas promytí (s)	10
Počet opakování	3
Vlnová délka pro stanovení platiny (nm)	217,468
Vlnová délka pro stanovení palladia (nm)	342,122
Vnitřní standard	scandium



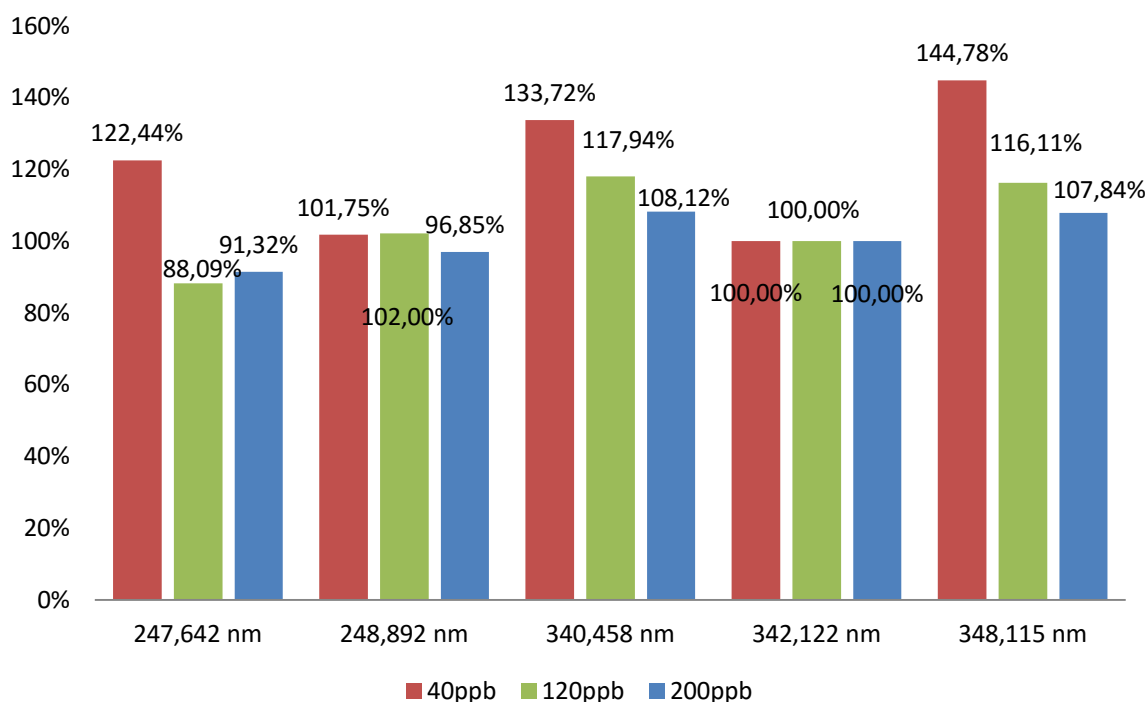
Obrázek 22: Přístroj ICP-OES od Agilent Technologies 5100

Výběr vlnové délky pro platinu



Graf 21: Porovnání intenzit při různých vlnových délkách pro platinu.

Výběr vlnové délky pro palladium



Graf 22: Porovnání intenzit při různých vlnových délkách pro palladium.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Kalibrační křivky platiny a palladia

Rozsah kalibrační řady byl vybrán tak, aby do sebe zahrnul dostatečně širokou škálu koncentrací platiny a palladia, obsažené v reálných vzorcích.

Jednotlivé body kalibrace byly pro lepší statistické vyhodnocení měřeny třikrát a samotné kalibrační křivky byly proměřeny také třikrát. Vždy byly připraveny nové roztoky kalibračních bodů [46].

Ke zjištění limitu detekce (LOD) byla využita metoda tři sigma (3σ). Tato metoda je vyjádřena vztahem

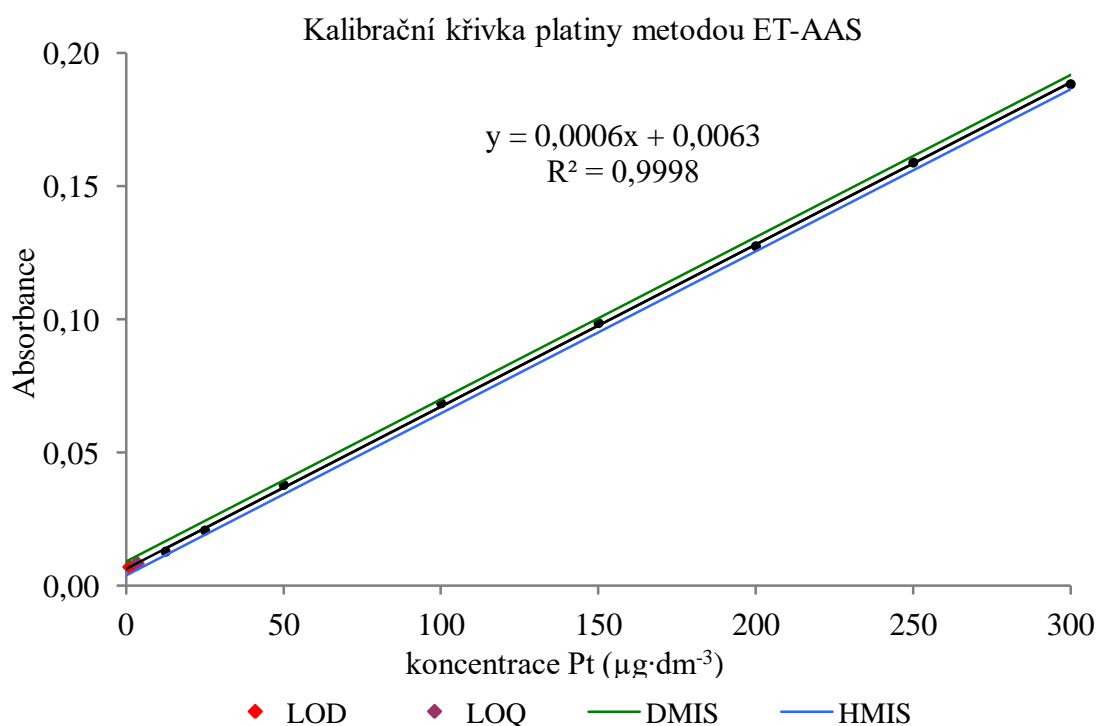
$$LOD = \frac{3 \cdot s_B}{S} \quad (7)$$

S je citlivost udaná směrnici kalibrační křivky a s_B směrodatná odchylka signálu slepého pokusu [47].

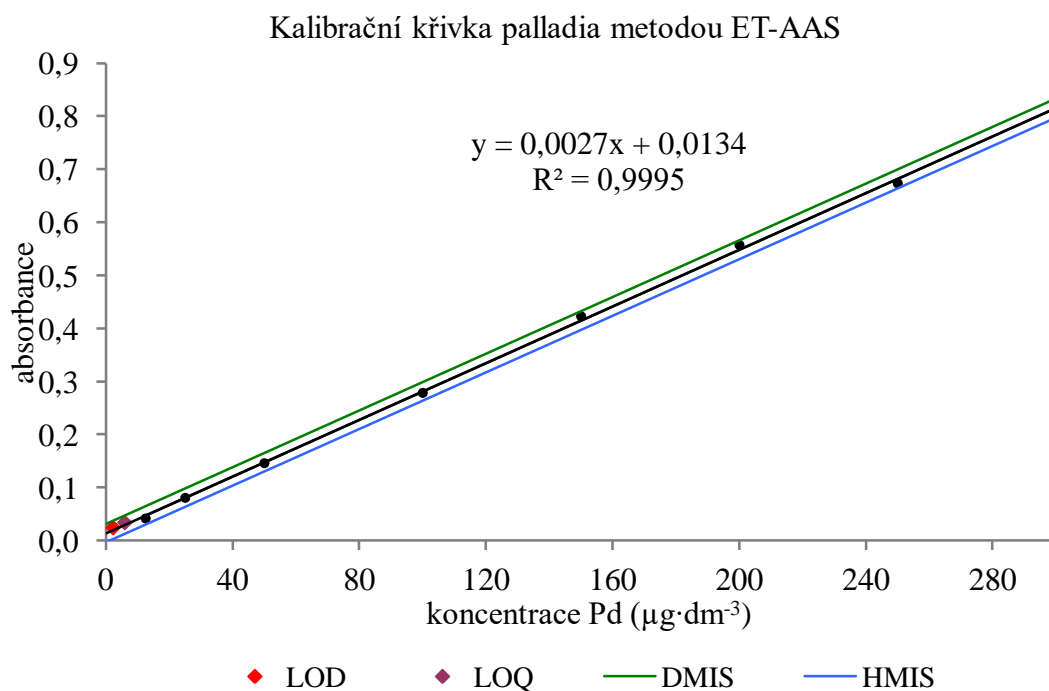
Mez stanovitelnosti je vyjádřen vztahem (8)

$$LOQ = \frac{8 \cdot s_B}{S} \quad (8)$$

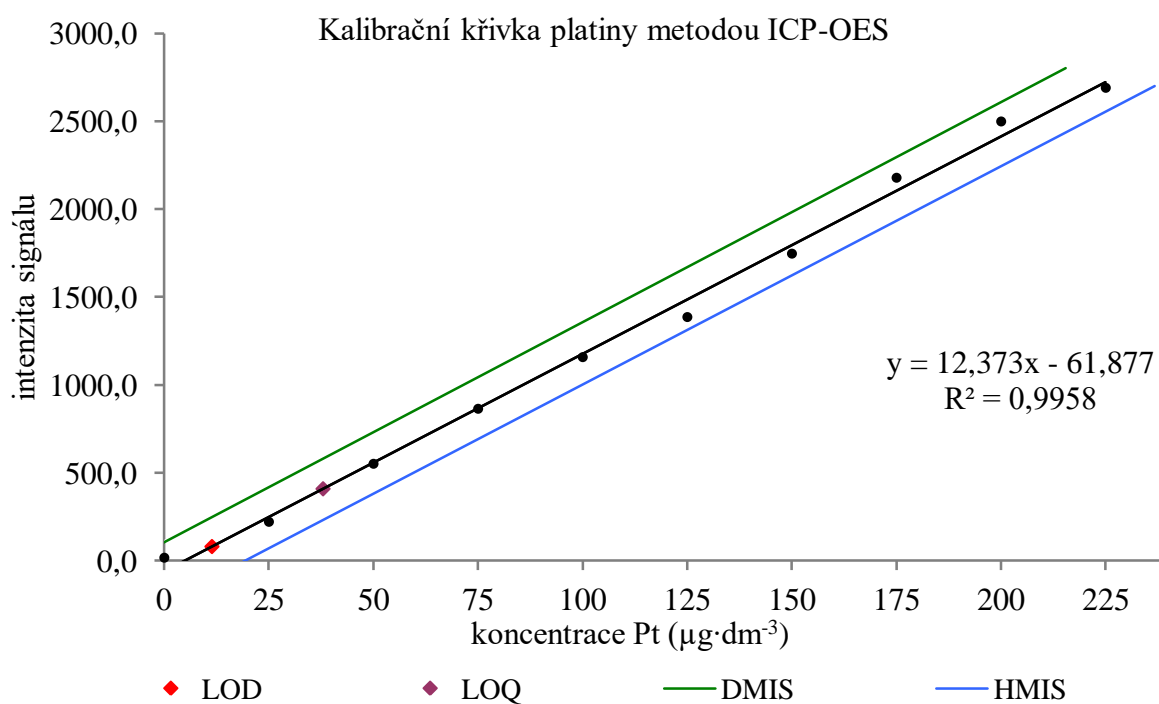
S je citlivost udaná směrnici kalibrační křivky a s_B směrodatná odchylka signálu slepého pokusu.



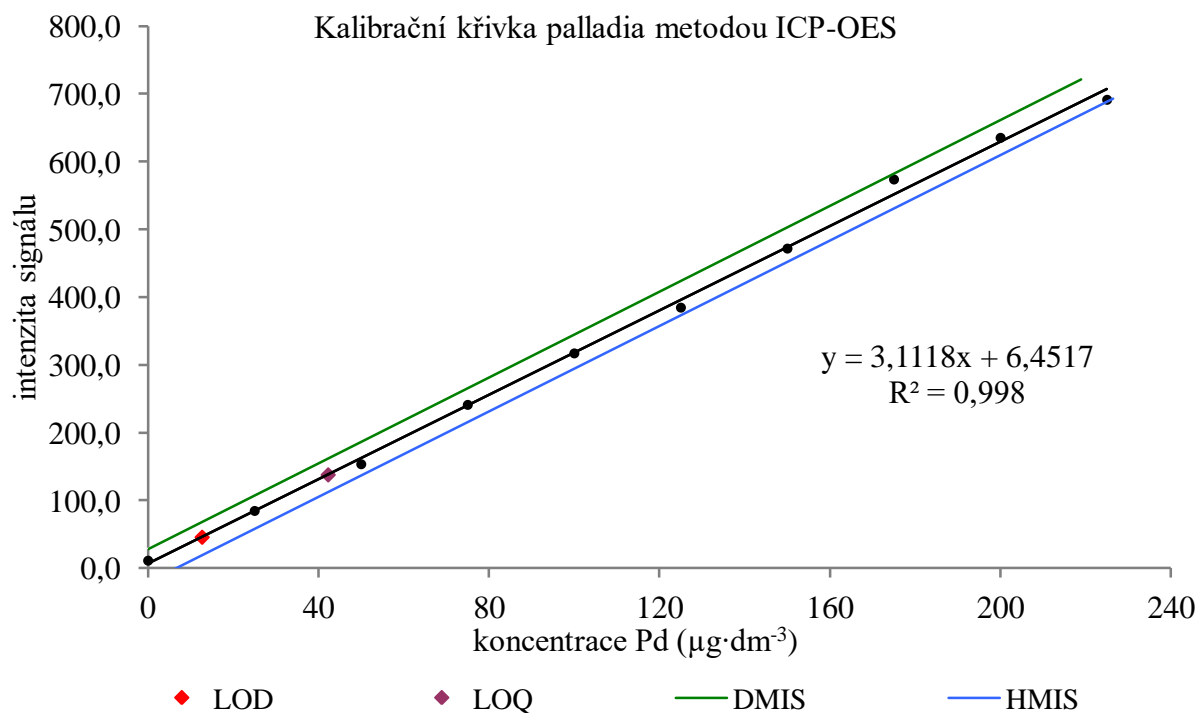
Graf 23: Grafické znázornění kalibrační křivky platiny s horním a dolním intervalem spolehlivosti, mezi stanovitelnosti (LOQ) a mezi detekce (LOD) metodou ET-AAS.



Graf 24: Grafické znázornění kalibrační křivky palladia s horním a dolním intervalem spolehlivosti, mezi stanovitelnosti (LOQ) a mezi detekce (LOD) metodou ET-AAS.



Graf 25: Grafické znázornění kalibrační křivky platiny s horním a dolním intervalem spolehlivosti, mezi stanovitelnosti (LOQ) a mezi detekce (LOD) metodou ICP-OES.



Graf 26: Grafické znázornění kalibrační křivky palladia s horním a dolním intervalem spolehlivosti, mezi stanovitelnosti (LOQ) a mezi detekce (LOD) metodou ICP-OES.

Tabulka 12: Hodnoty získané z kalibrační křivky metodou ET-AAS.

LOD _(Pt)	1,131 µg/l
LOQ _(Pt)	3,411 µg/l
LOD _(Pd)	2,210 µg/l
LOQ _(Pd)	5,895 µg/l

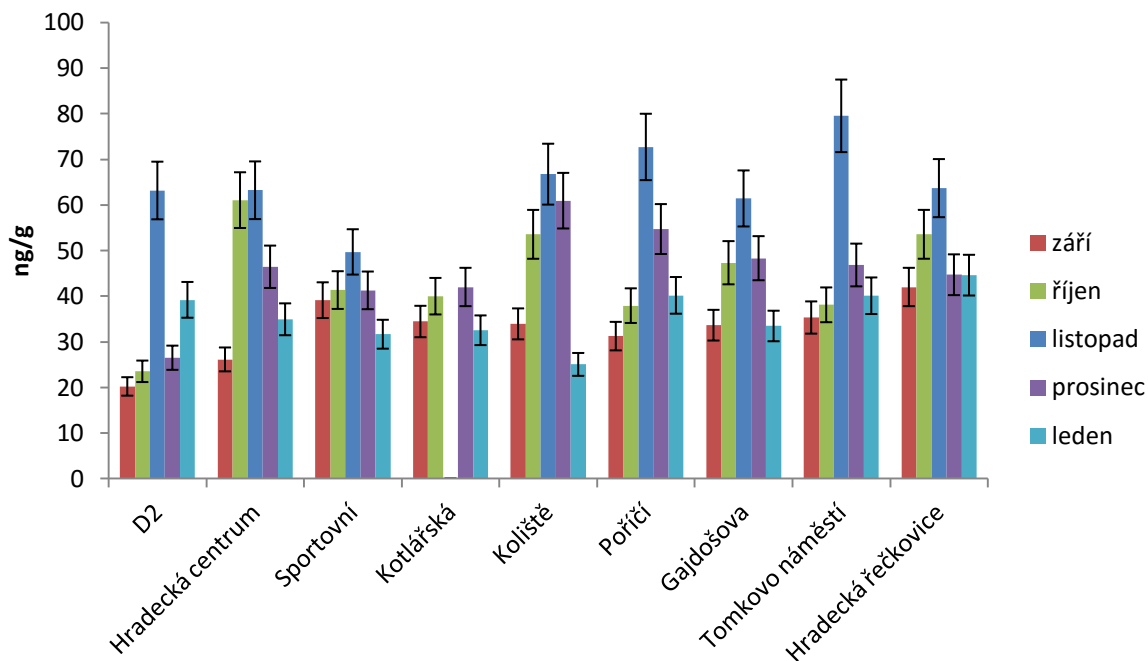
Tabulka 13: Hodnoty získané z kalibrační křivky metodou ICP-OES.

LOD _(Pt)	12,24 µg/l
LOQ _(Pt)	40,92 µg/l
LOD _(Pd)	13,78 µg/l
LOQ _(Pd)	43,63 µg/l

4.2 Brno, Česká republika

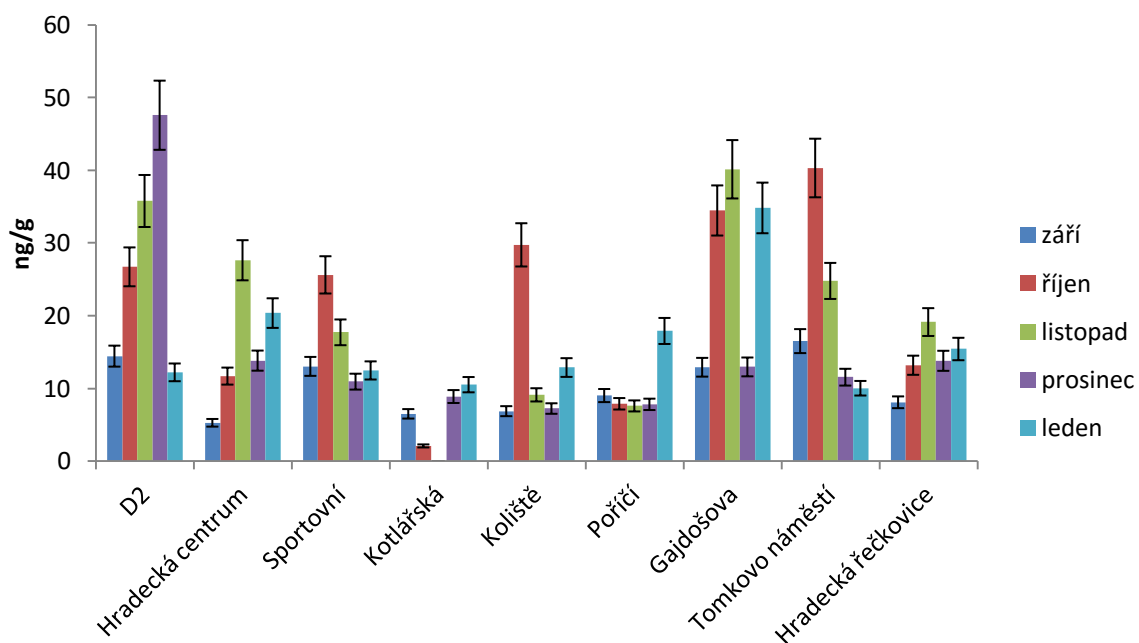
4.2.1 Výsledky koncentrací platiny z odběrových míst

koncentrace platiny - půdní matrice



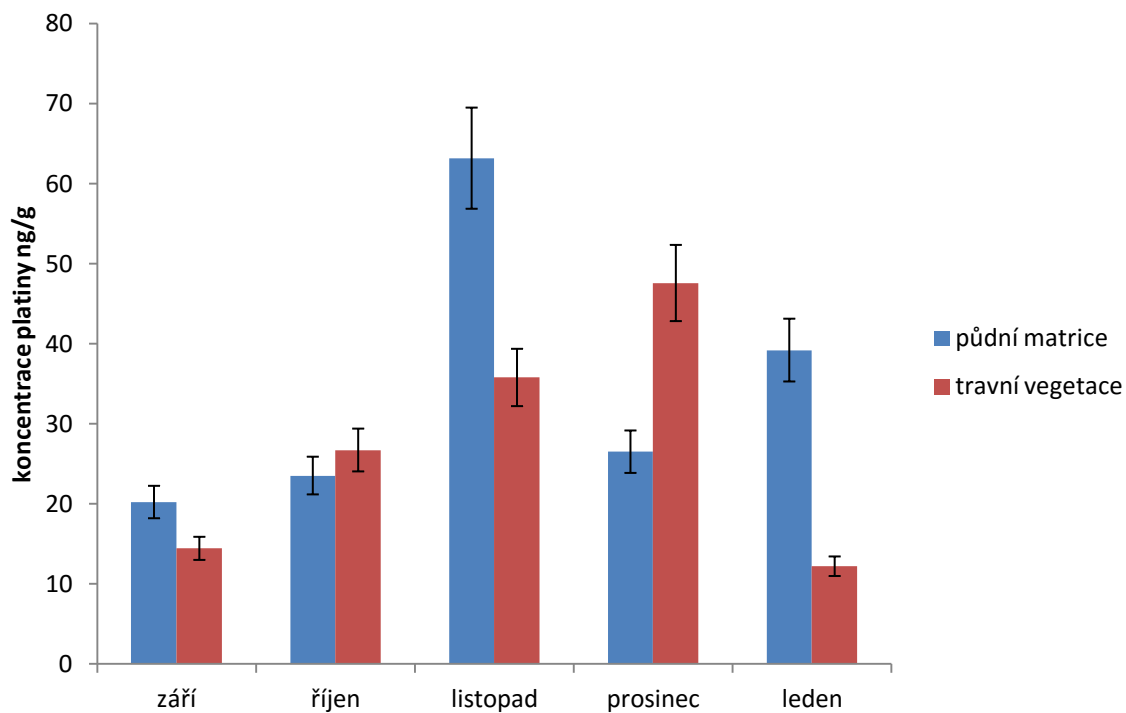
Graf 27: Koncentrace platiny v půdní matrici.

koncentrace platiny - travní vegetace



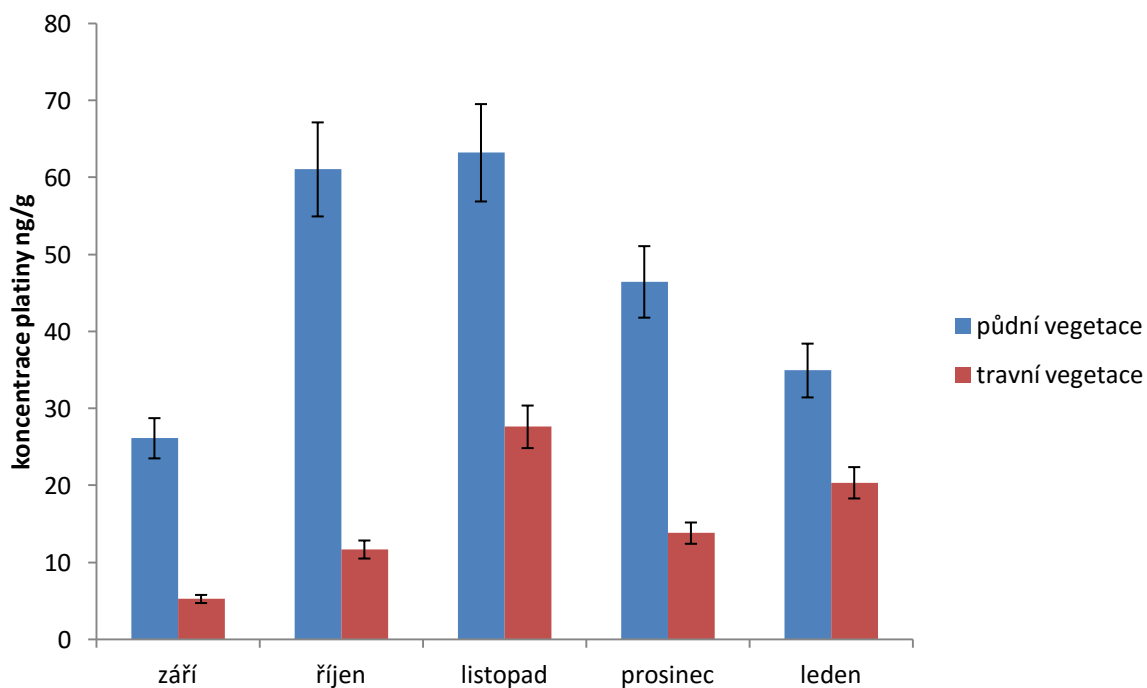
Graf 28: Koncentrace platiny v travní vegetaci.

odběrové místo - D2



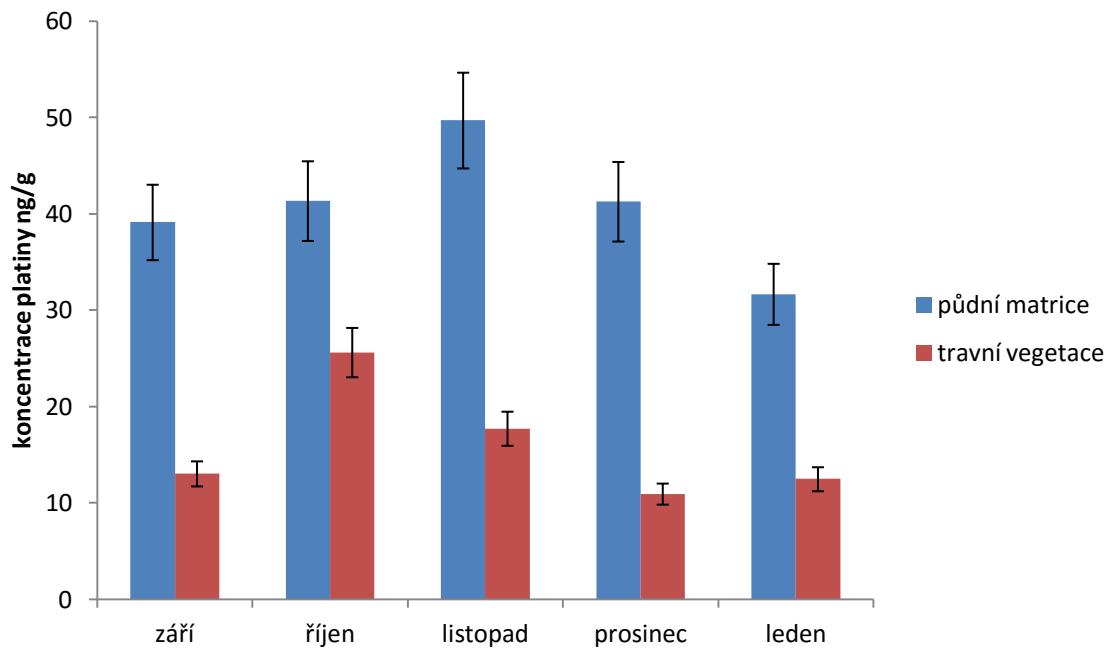
Graf 29: Koncentrace platiny z odběrového místa - D2

odběrové místo - Hradecká centrum



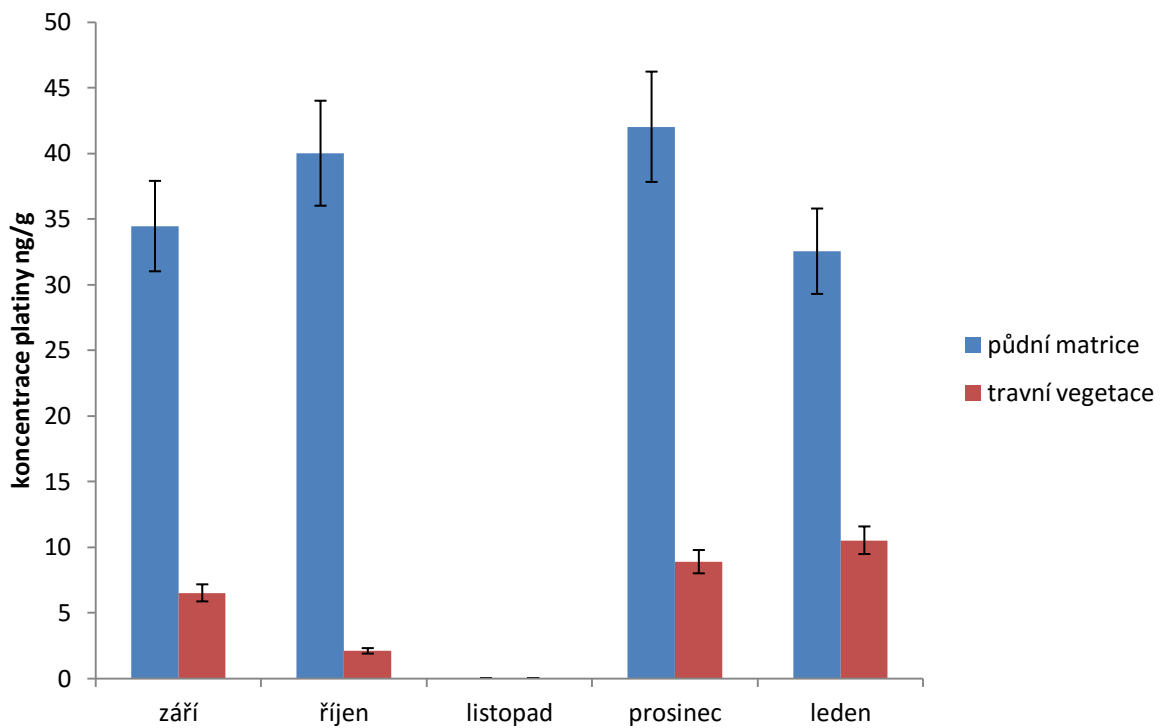
Graf 30: Koncentrace platiny z odběrového místa - Hradecká směr centrum

odběrové místo - ulice Sportovní



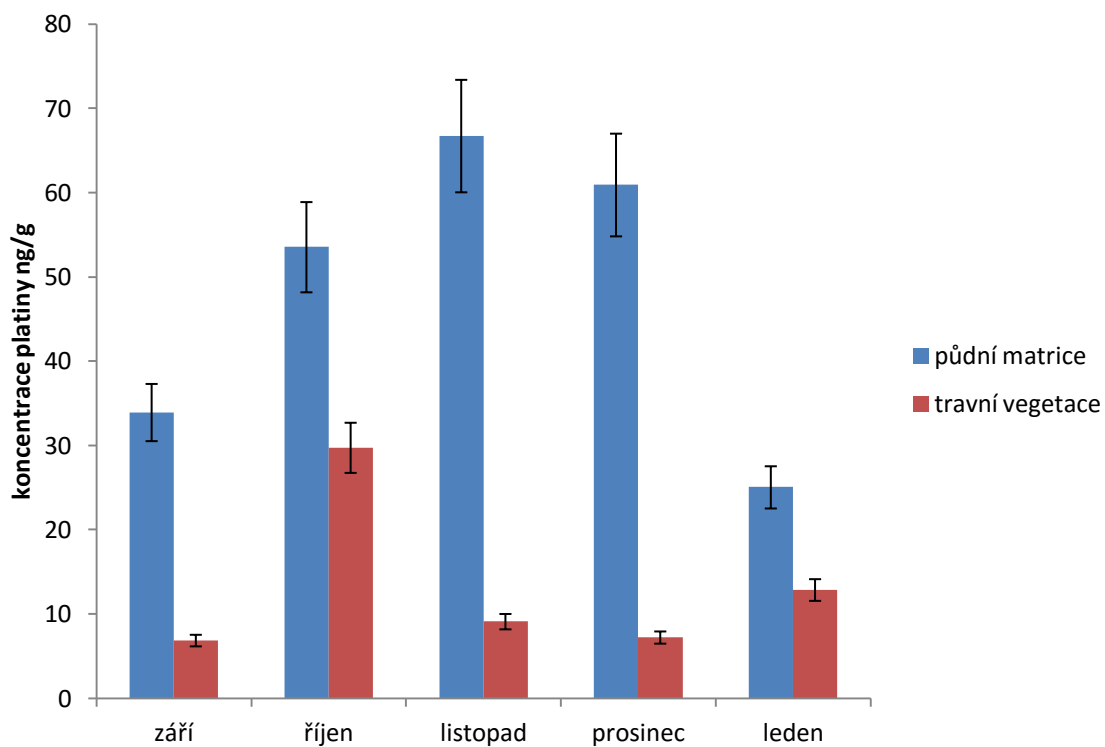
Graf 31: Koncentrace platiny z odběrového místa - ulice Sportovní

odběrové místo - ulice Kotlářská



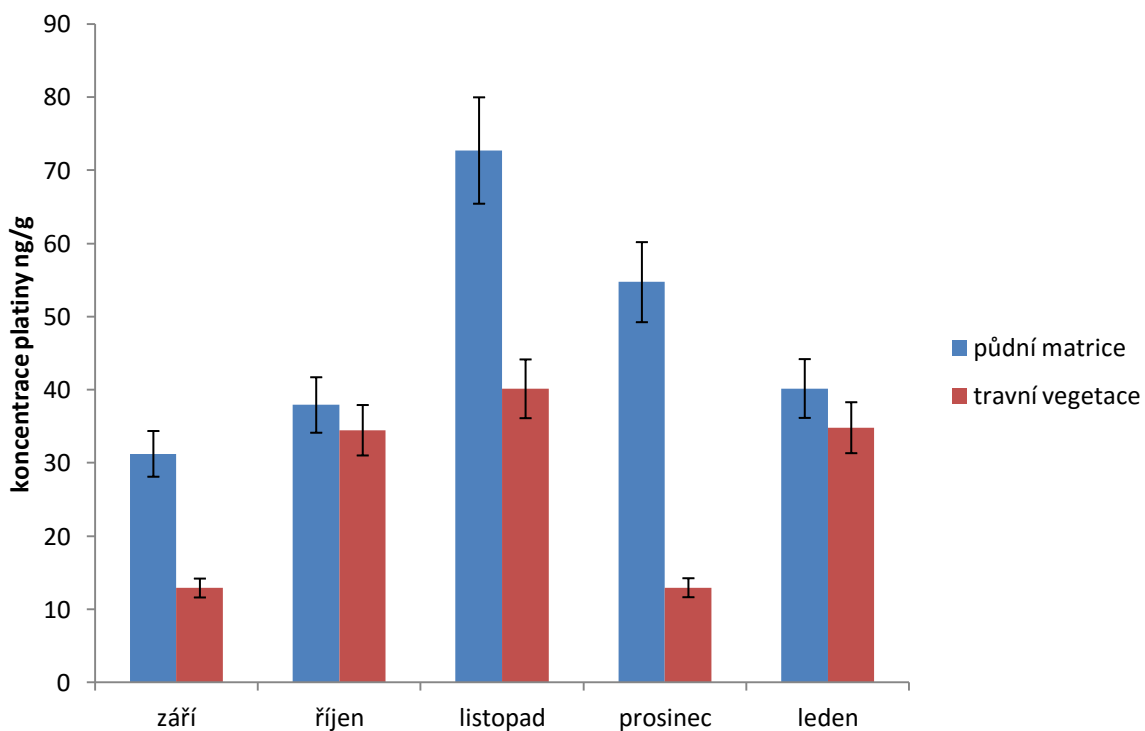
Graf 32: Koncentrace platiny z odběrového místa - ulice Kotlářská

odběrové místo - Koliště



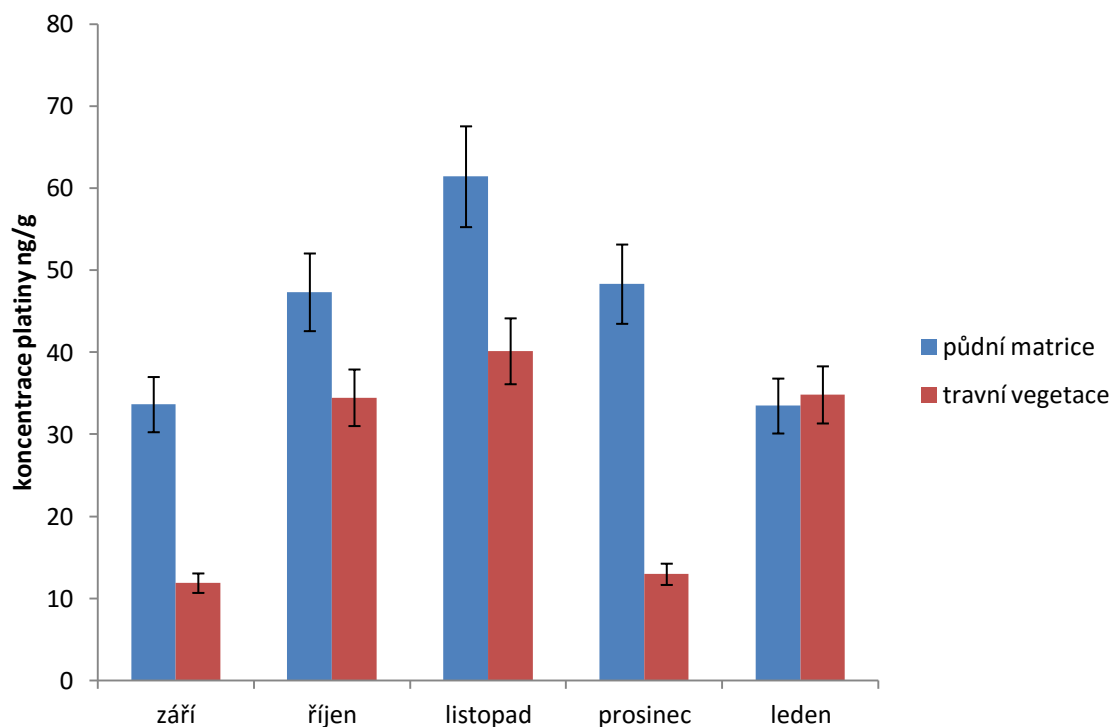
Graf 33: Koncentrace platiny z odběrového místa - Koliště

odběrové místo - Poříčí



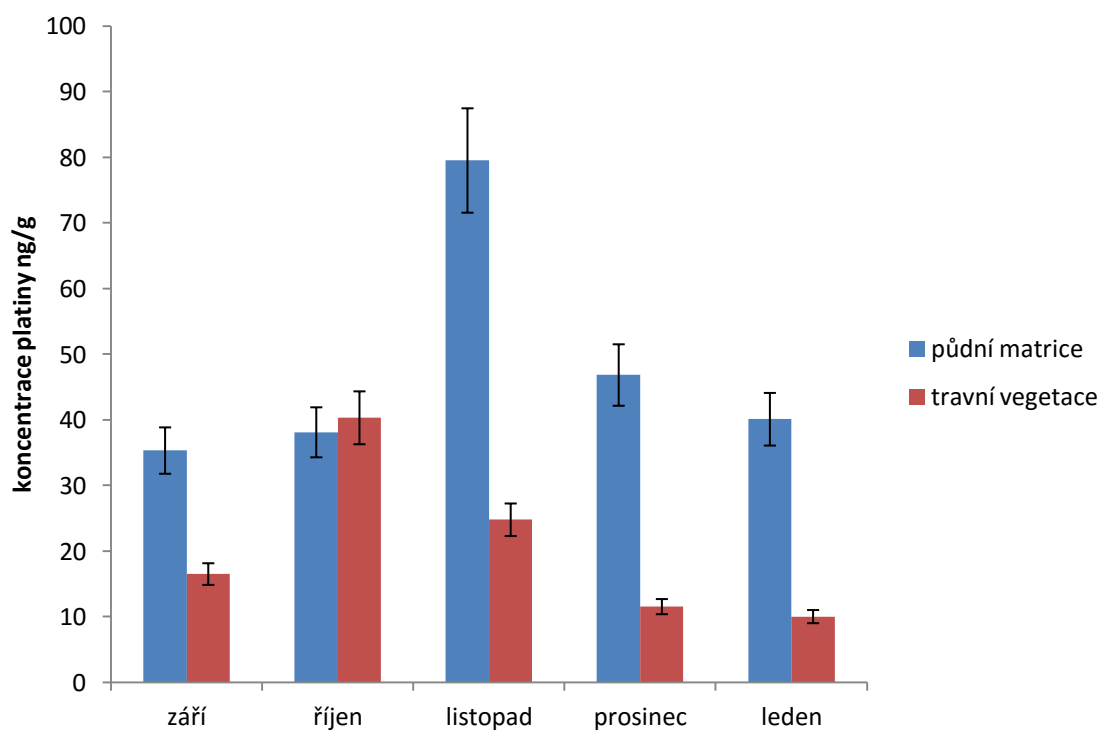
Graf 34: Koncentrace platiny z odběrového místa - Poříčí

odběrové místo - ulice Gajdošova



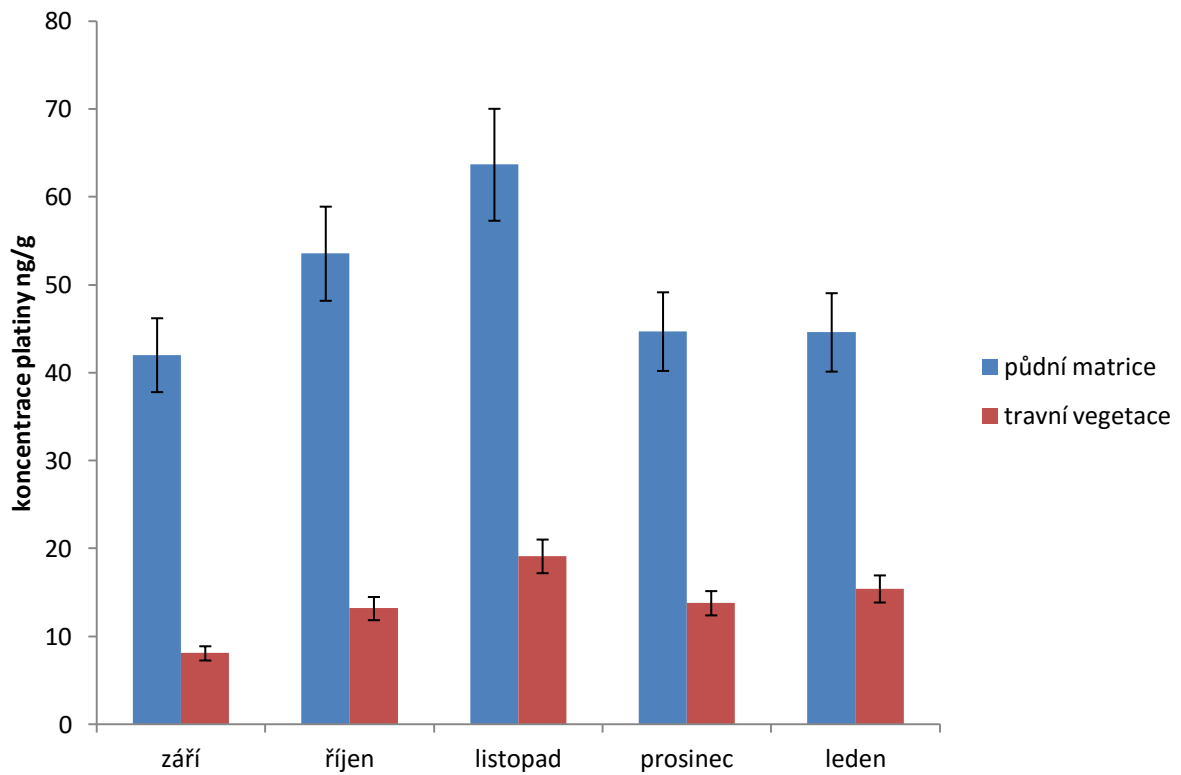
Graf 35: Koncentrace platiny z odběrového místa - ulice Gajdošova

odběrové místo - Tomkovo náměstí



Graf 36: Koncentrace platiny z odběrového místa - Tomkovo náměstí

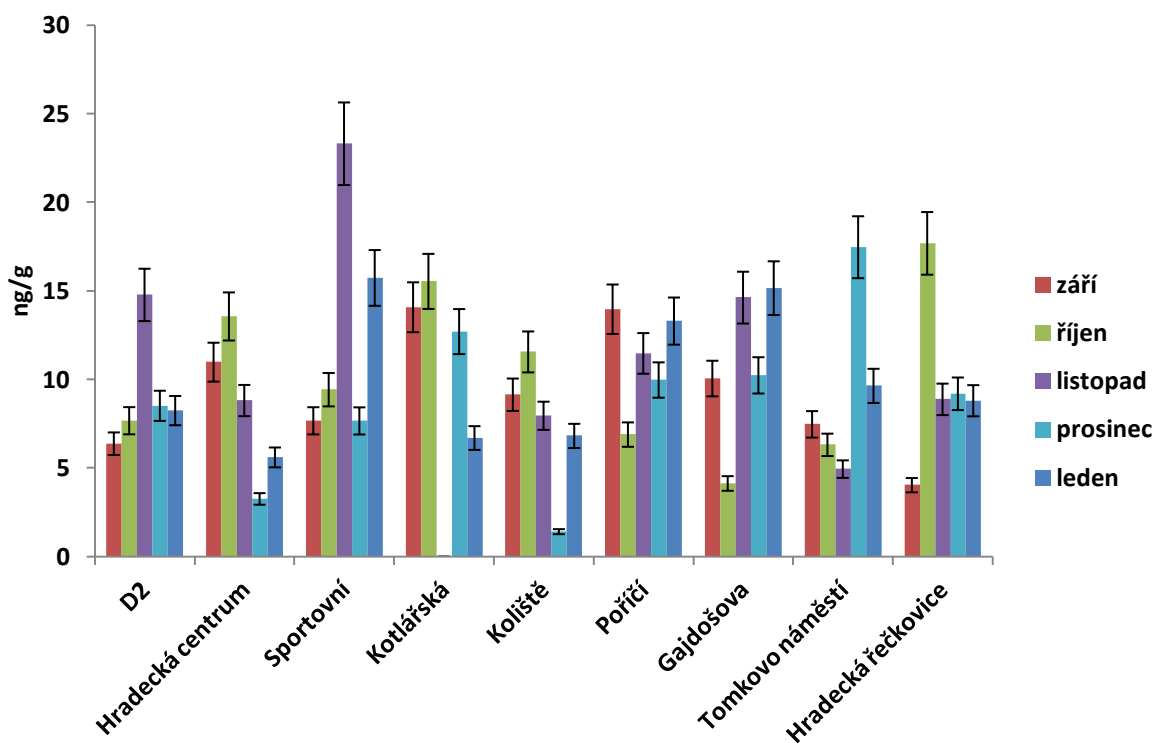
odběrové místo - ulice Hradecká (Řečkovice)



Graf 37: Koncentrace platiny z odběrového místa - ulice Hradecká směr Řečkovice

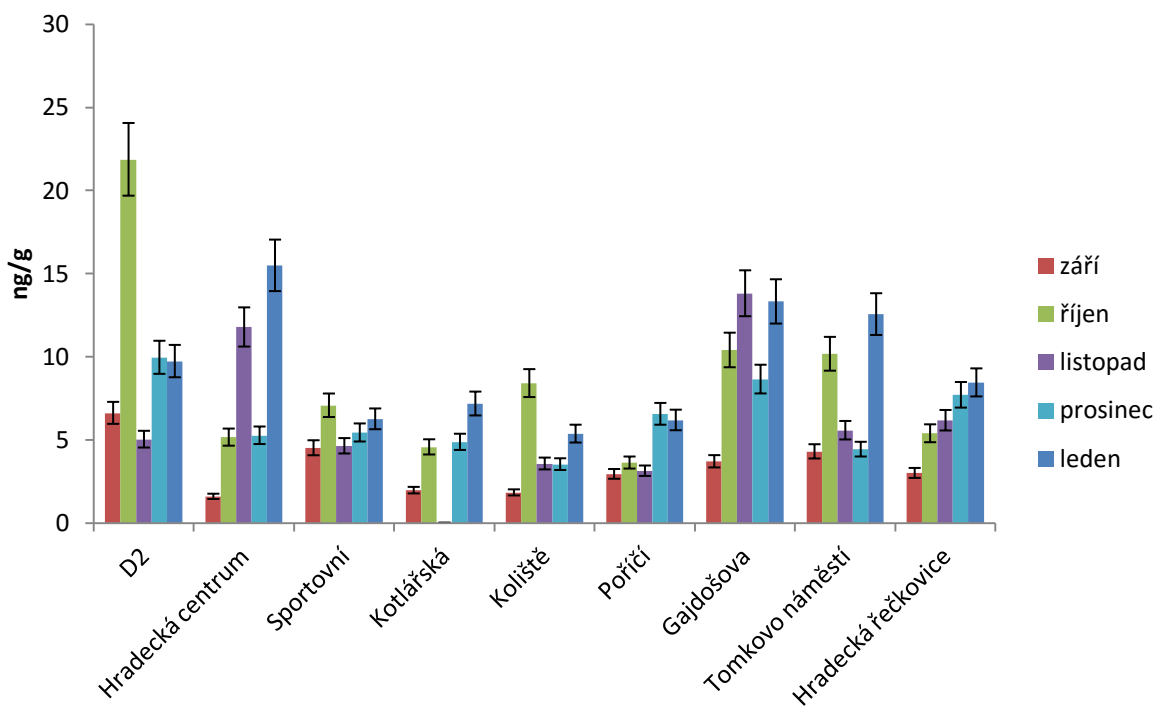
4.2.2 Výsledky koncentrací palladia z odběrových míst

koncentrace palladia v půdní matrici



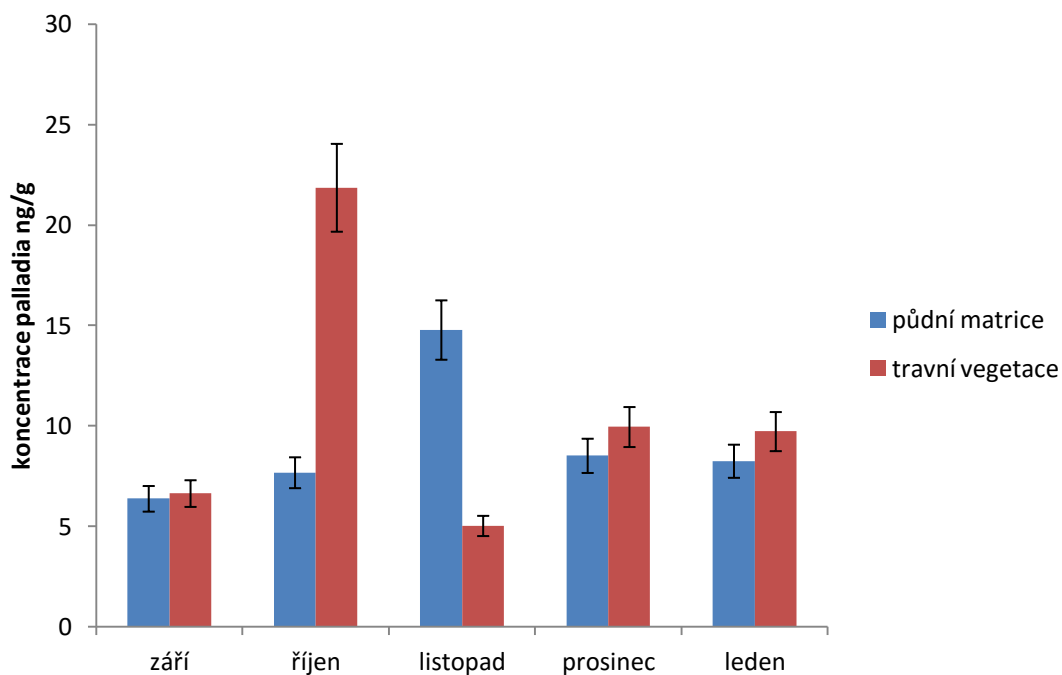
Graf 38: Koncentrace palladia v půdní matrici.

koncentrace palladia - travní vegetace



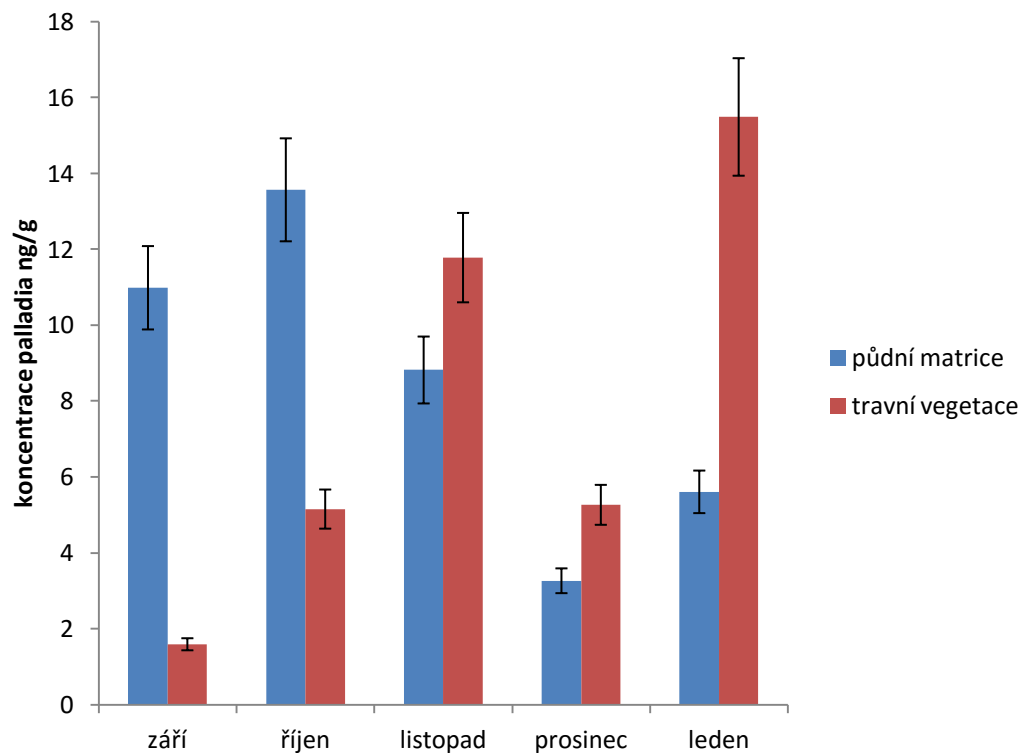
Graf 39: Koncentrace palladia v travní vegetaci

odběrové místo - D2



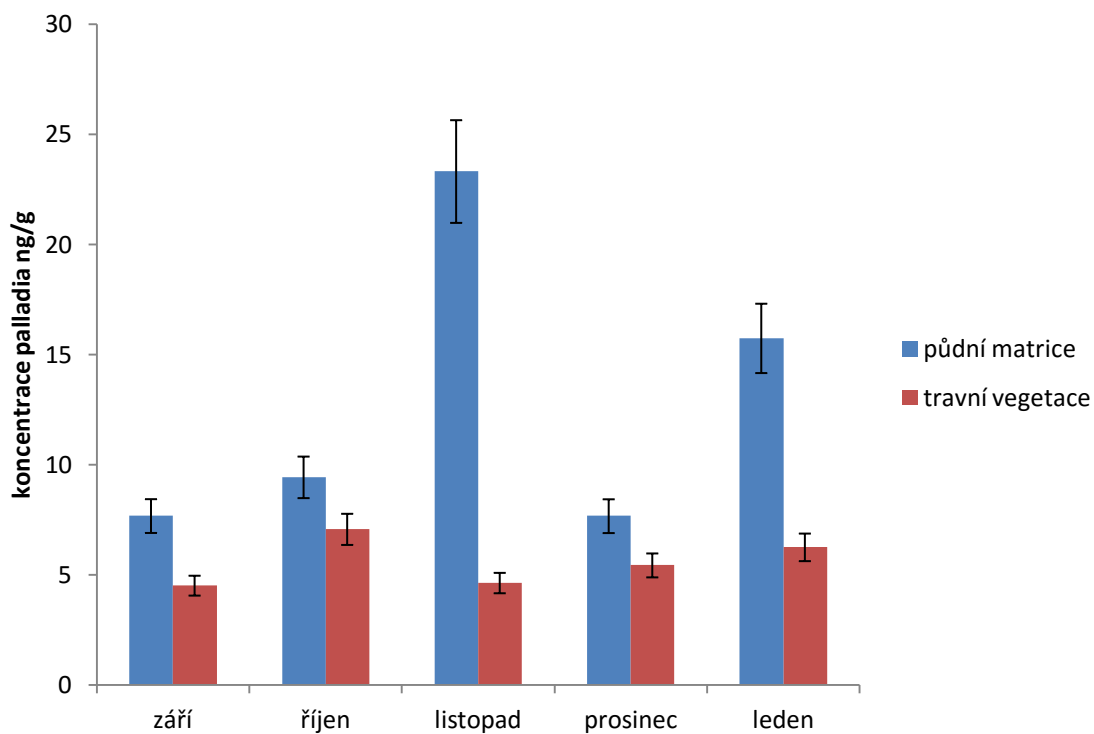
Graf 40: Koncentrace palladia z odběrového místa - D2

odběrové místo - Hradecká centrum



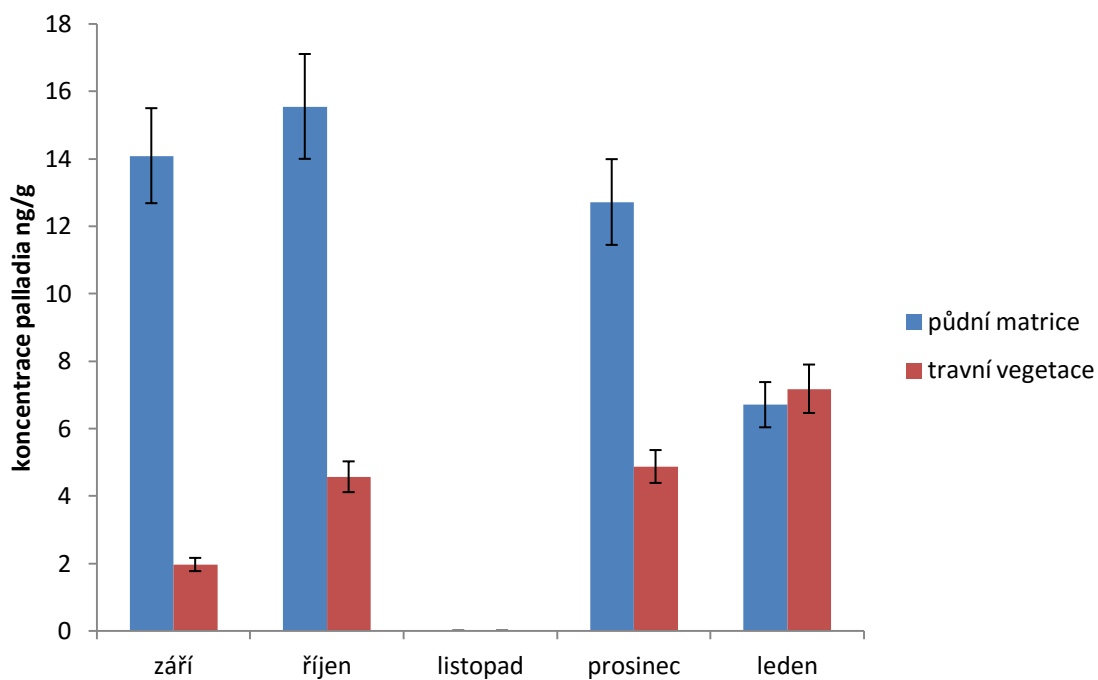
Graf 41: Koncentrace palladia z odběrového místa - ulice Hradecká směr centrum

odběrové místo - ulice Sportovní



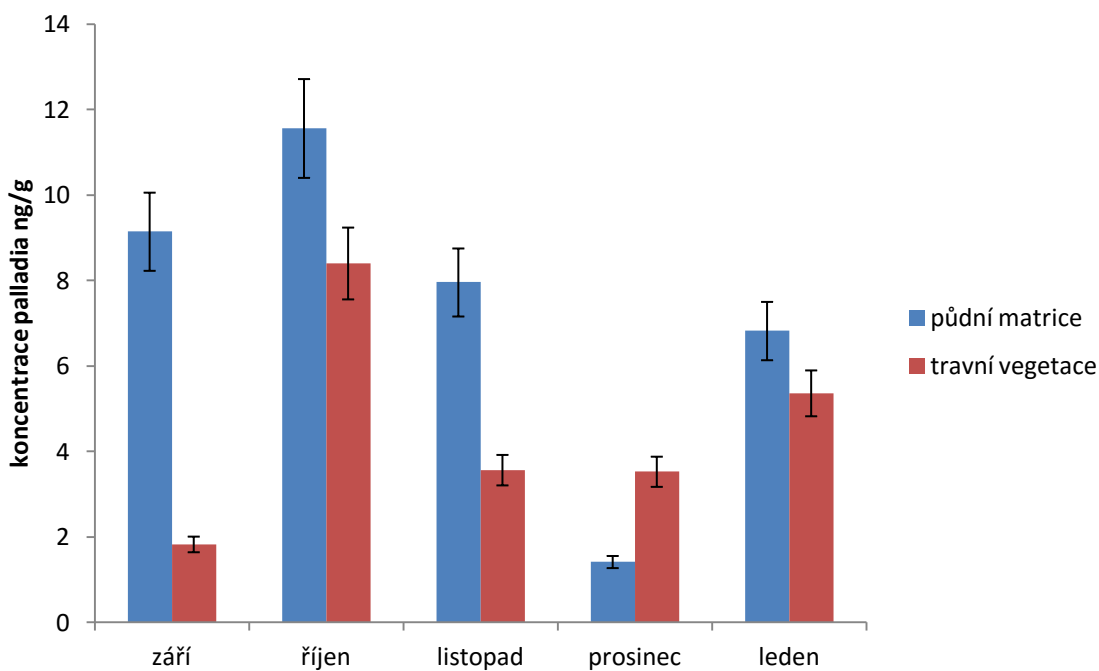
Graf 42: Koncentrace palladia z odběrového místa - ulice Sportovní

odběrové místo - ulice Kotlářská



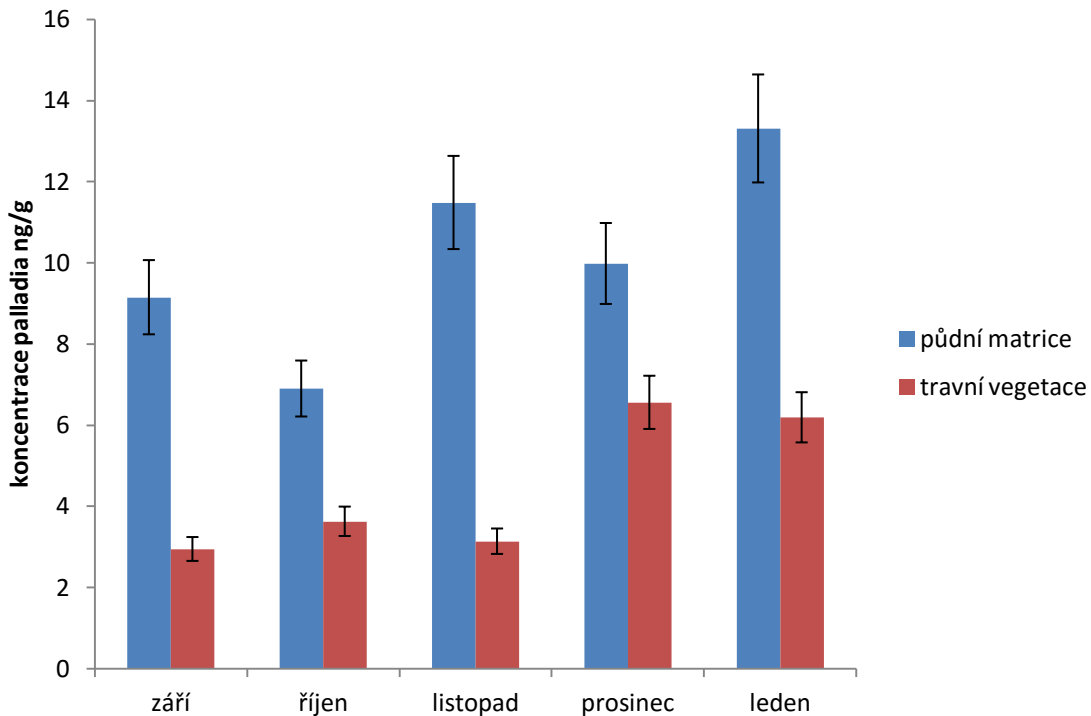
Graf 43: Koncentrace palladia z odběrového místa - ulice Kotlářská

odběrové místo - Koliště



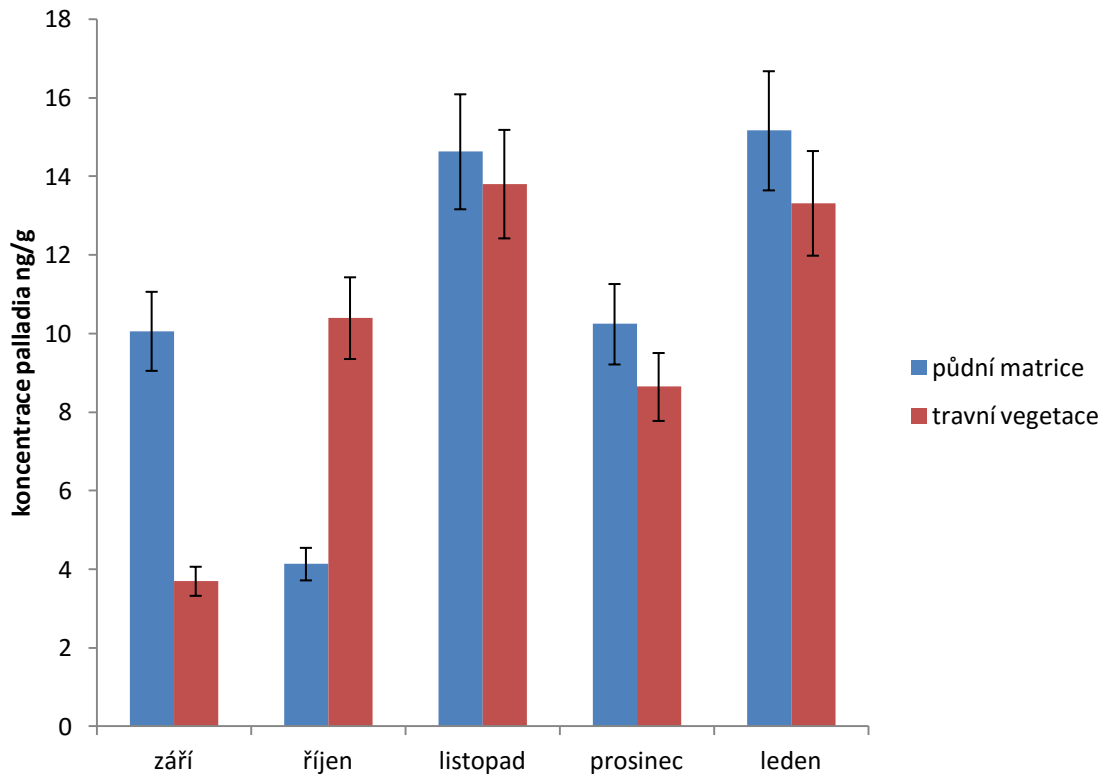
Graf 44: Koncentrace palladia z odběrového místa - Koliště

odběrové místo - Poříčí



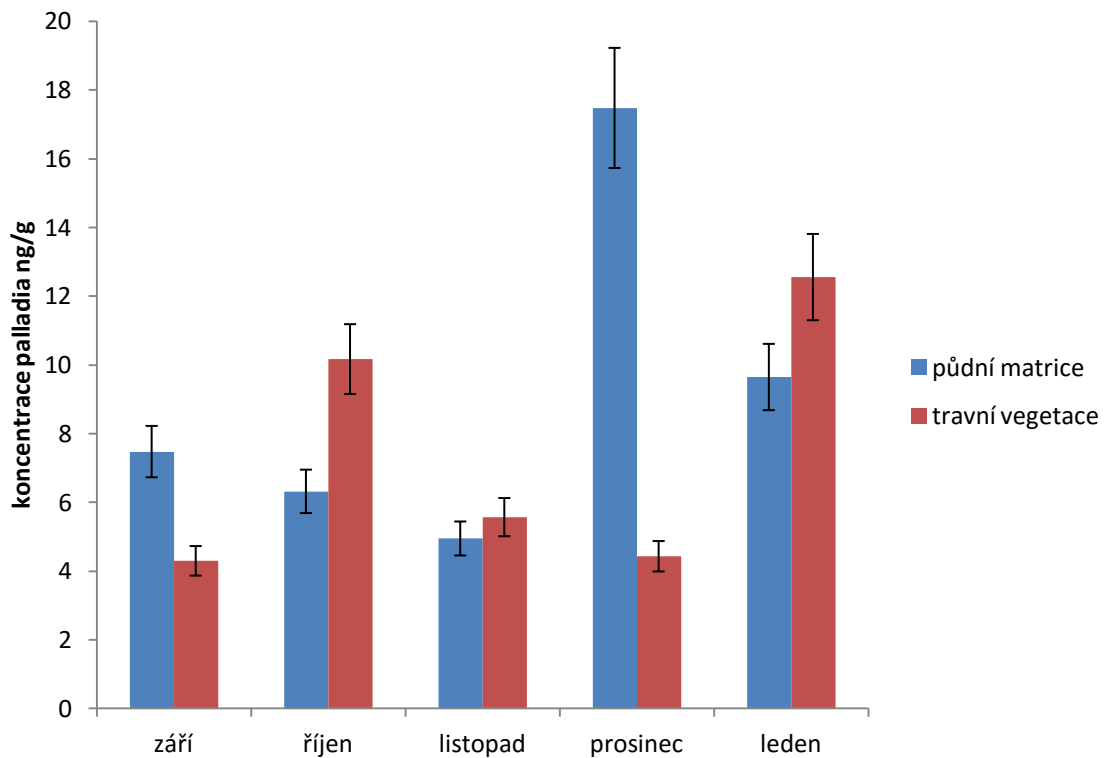
Graf 45: Koncentrace palladia z odběrového místa - Poříčí

odběrové místo - ulice Gajdošova



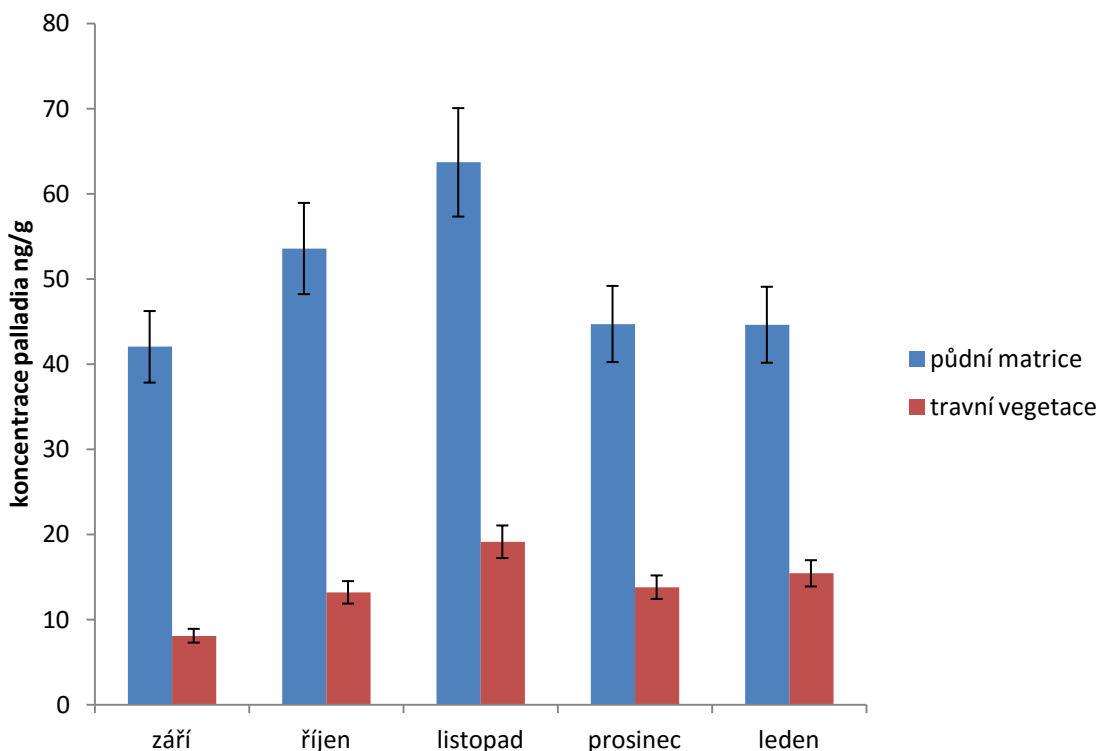
Graf 46: Koncentrace palladia z odběrového místa - ulice Gajdošova

odběrové místo - Tomkovo náměstí



Graf 47: Koncentrace palladia z odběrového místa - Tomkovo náměstí

odběrové místo - Hradecká (Řečkovice)

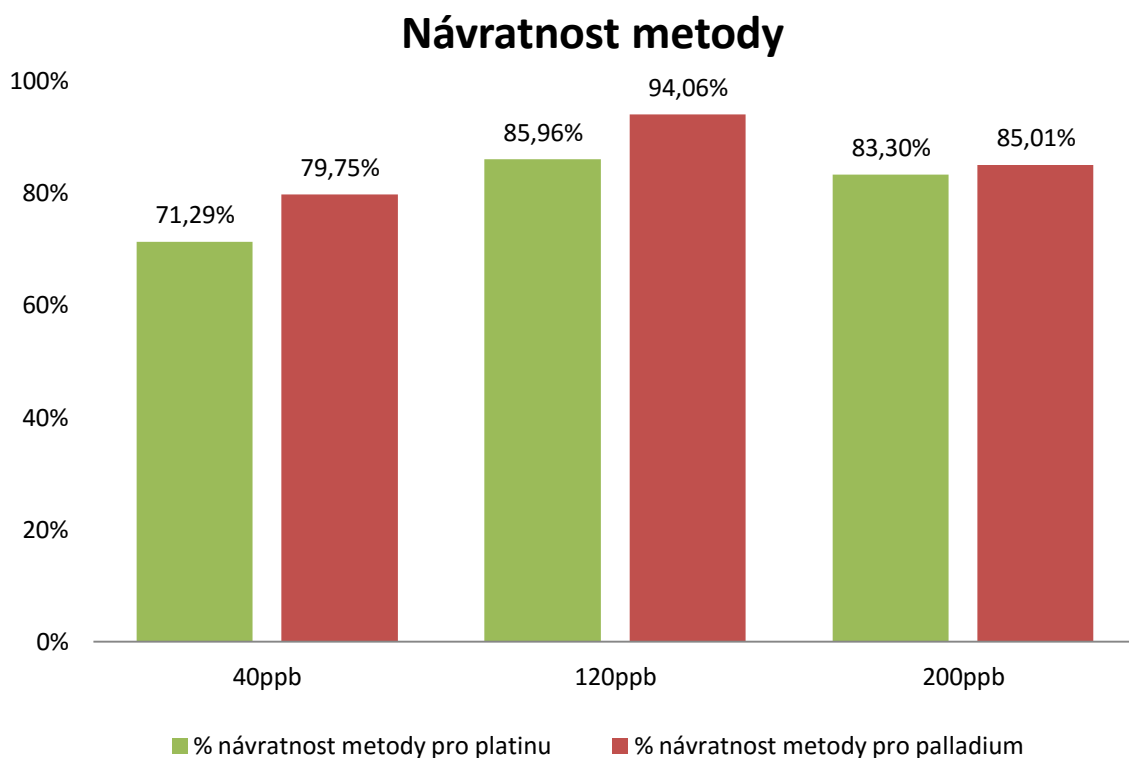


Graf 48: Koncentrace palladia z odběrového místa - ulice Hradecká směr Řečkovice

Z výše uvedených výsledných grafů je patrné množství koncentrace platiny i palladia. V prvních měsících vzorkování docházelo k postupnému nárůstu. To bylo pravděpodobně způsobeno zvýšenou intenzitou dopravy. Od prosince dochází k poklesu. Pokles mohl být způsoben snížením intenzity automobilové dopravy v zimních měsících. Ke snížení koncentrace mohlo také dojít vlivem meteorologických vlivů, kdy bylo určité množství platiny a palladia spláchnuto do městské kanalizační sítě, popřípadě do povrchových vod.

Z porovnávacích grafů je patrné že půdní matrice se jeví více vhodná pro stanovování koncentrace platiny a palladia. Travní vegetace neabsorbuje veškeré množství platiny a palladia. Kovy ulpívají na rostlinách a při nejbližších srážkách jsou smývány. Dostávají se do půdy, kde se kumulují. Do půdy se kovy dostávají také pomocí polétavého prachu. Z důvodu množství kovů, které se dostane do půdní matrice, je vhodné využít půdní matrici jako zdroj vzorků k monitoringu.

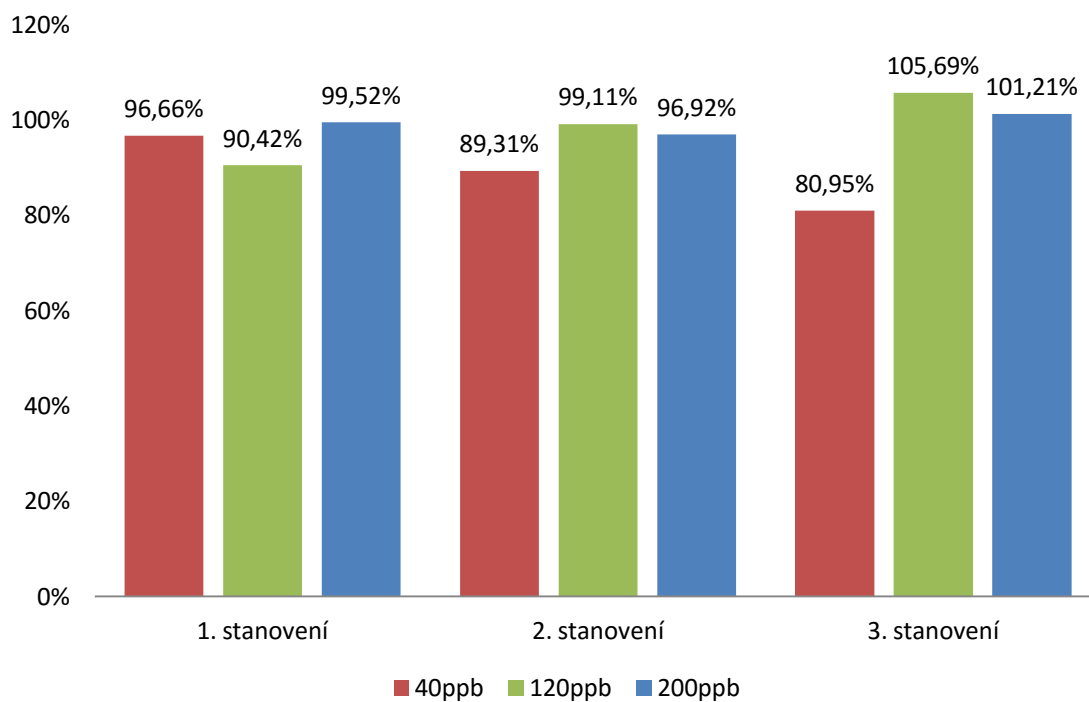
4.3 Moskva, Ruská federace



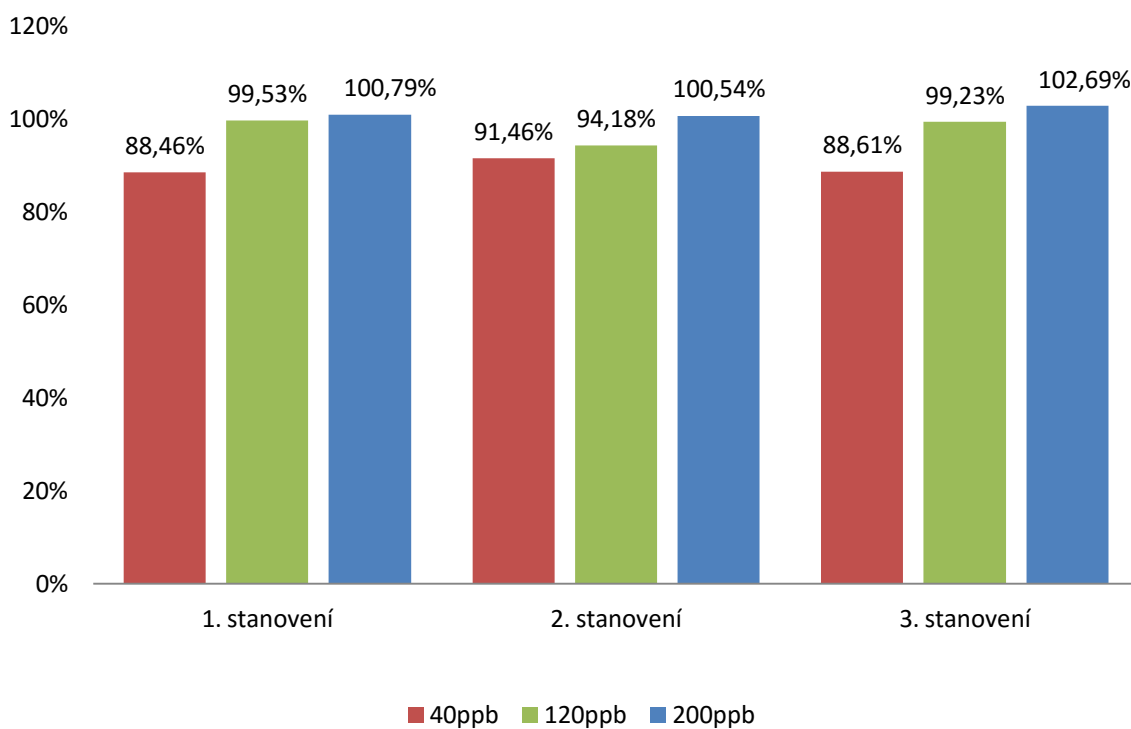
Graf 49: Návratnost metody při třech různých koncentracích.

Koncentrace, pro stanovení návratnosti metody a separace kovů, byly vybrány tak, aby reprezentovaly očekávané výsledné hodnoty na území města Moskvy. Návratnost při hranici limitu kvantifikace byla nižší než u vyšších koncentrací.

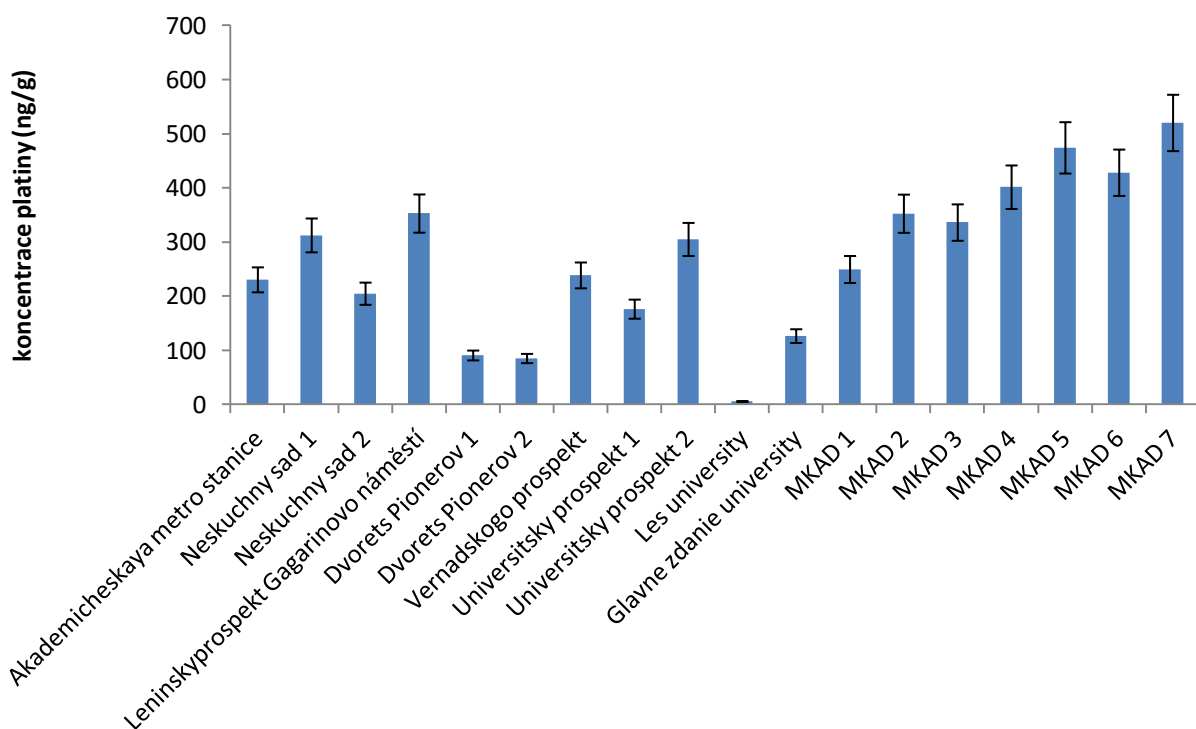
Při stanovení návratnosti sorpce na koloně byla sorpce pro každou koncentraci provedena třikrát. Návratnost ani v jednom stanovení nebyla nižší než 80%. Spíše se pohybovala ve vyšších hodnotách.



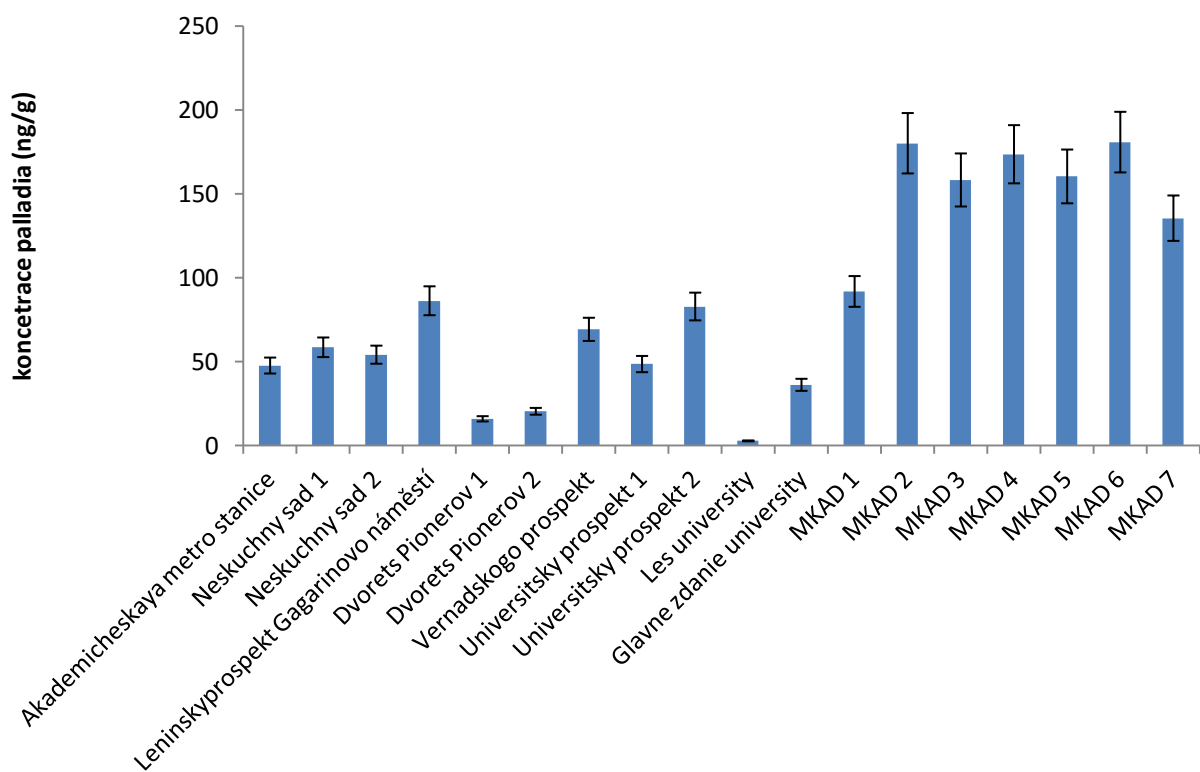
Graf 50: návratnost sorpce při stanovení platiny.



Graf 51: návratnost sorpce při stanovení palladia.



Graf 52: Koncentrace platiny v půdní matrici.



Graf 53: Koncentrace palladia v půdní matrici.

Odběrová místa Dvorets Pionerov a Les university, byly vybrány pro pozad'ové hodnoty. Dvorets pionerov 1 byl vzdálen od vozovky přibližně 100 metrů a Dvorets pionerov 2 byl vzdálen více než 100 metrů. Odběrové místo Les university bylo vzdáleno více než 200 metrů od vozovky.

Koncentrace platiny jsou až na vzorek Les university vyšší než limit kvantifikace. Podobně je tomu i u stanovení palladia, s tím rozdílem, že u Dvorets pionerov je nižší než limit kvantifikace.

5 ZÁVĚR

Platina a palladium jsou široce používanými kovy v různých odvětvích průmyslu. Jejich stále se zvyšující emise jsou výsledkem zvyšování koncentrace těchto prvků ve složkách životního prostředí.

Během posledních 60 let se zvýšil počet automobilů ve světě ze 40 milionů přes 700 milionů až na současných 1120 miliónu aut. Drtivá většina automobilů obsahuje autokatalyzátory obsahující platinu i palladium. Amortizací těchto autokatalyzátorů dochází ke zvyšování koncentrace platinových kovů v blízkosti vozovek.

V důsledku toho dochází ke zvýšené biologické dostupnosti a vzniká příjem prvků do biosféry.

Tato diplomová práce zahrnuje monitoring uvolněného množství platiny a palladia do životního prostředí, především pak vlivem automobilové dopravy. Porovnává dvě vybrané matrice (travní vegetaci a půdní matrici). Měřením bylo prokázáno, že půdní matrice se jeví jako vhodnější matrice k monitorování koncentrace platiny a palladia. Je to pravděpodobně způsobeno vlivem nízké absorpce do vegetace. Špatná absorpce může být způsobena klimatickými vlivy, především pak oplachem kontaminovaných částí rostlin atmosférickými srážkami.

Místa k monitorování byla vybírána tam, kde dochází k nejvyšší akumulaci automobilové dopravy. Jednalo se především o rušné křižovatky a frekventované silniční úseky. Bylo analyzováno celkem 44 vzorků půd a 44 vzorků travní vegetace. Chybějící vzorky z odběrového místa Kotlářská byly způsobeny technickou překážkou, která znemožňovala odběr vzorku.

Nejvyšší koncentrace platiny a palladia byly nalezeny ve vzorcích odebraných v listopadu, kdy nebyly podle ČHMÚ žádné významné meteorologické srážkové události, a hustota automobilové dopravy byla nejvyšší. Pro palladium byla nejvyšší stanovená koncentrace z odběrového místa ulice Sportovní o hodnotě 23,37ng/g. Pro platinu byla nejvyšší stanovená koncentrace v listopadu z odběrového místa Tomkovo náměstí o hodnotě 79,52 ng/g.

Při porovnání koncentrací platiny nalezených v travní vegetaci s půdní matricí byl obsah Pt v travní vegetaci v průměru 40% z celkového množství platiny nalezené v půdní matrici. Pro palladium byla nalezená koncentrace v travní vegetaci od 36% v porovnání s půdní matricí.

Pro člověka a životní prostředí je velkým problémem polévatý prach obsahující platinu i palladium. Tento polévatý prach se může usazovat v dýchacích cestách živočichů. Může být také transportován díky klimatickým vlivům na větší vzdálenosti, kde dojde následně ke kumulaci těchto kovů.

Nejvyšší koncentrace kovů jsou v blízkosti silnic, kde se kumulují a při srážkách se dostávají do městské odpadní sítě nebo do povrchových vod. Následně se sloučeniny těchto kovů kumulují v sedimentech, kde mohou být transformovány vlivem jiných složek obsažených v sedimentech na toxičtější formy.

Koncentrace kovů z centra Moskvy byly přibližně 3x vyšší než z centra Brna. Hodnoty z odběrových míst MKAD (*Moskovskaja kolcevaja avtomobilnaja doroga*) byly až 10x větší než hodnoty z Brna. Důsledek takto vysoké koncentrace platiny a palladia je extrémní frekvence automobilové dopravy a neustále se tvořící kolony, které jedou stylem „start – stop“.

Pozadřové hodnoty v Moskvě, Dovrets pionerov 1,2 obsahovaly i přes vzdálenost 100 metrů od vozovky vysoké hodnoty koncentrace platiny a palladia. Tyto vysoké koncentrace

mohou být způsobeny právě polétavým silničním prachem. U odběrového místa Les university byla hodnota mizivá a to především díky vzdálenosti a husté vegetaci, která zabraňovala proniknutí silničního prachu do této vzdálené oblasti.

Odběrová místa Neskuchny sad 1,2 symbolizují možnost mobility těchto kovů. Neskuchny sad 1 byl vzdálen od vozovky 5 metrů a Neskuchny sad 2 byl vzdálen od vozovky 25 metrů. Rozdíl je pak patrný u koncentrací platiny, kdy u Neskuchny sad 1 obsahuje koncentraci 312,6 ng/g a Neskuchny sad 2 204,9 ng/g. U palladia již byl rozdíl nižší. Obě odběrová místa byla umístěna v lesoparku poblíž frekventované silnice.

Kovy se mohou dostat přes vodní faunu a flóru do potravního řetězce a způsobovat tak zdravotní potíže.

Vzhledem k tomu, že se platina a palladium uvolňují do životního prostředí nejvíce pomocí automobilových katalyzátorů, a vzhledem ke vzrůstajícímu počtu aut, doporučuji další monitoring těchto kovů.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] SIKOROVÁ, LUCIE, ROMAN LIČBINSKÝ a VLADIMÍR ADAMEC. PLATINOVÉ KOVY Z AUTOMOBILOVÝCH KATALYZÁTORŮ V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ. *Chemické listy*. 2011, (105): 361-366. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_05_361-366.pdf
- [2] GREENWOOD, N.N. a A. EARNSHAW. *Chemie prvků*. František Jursík. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.
- [3] Investiční magazín. KŘŮPALA, Jaroslav. online]. [cit. 2015-03-06]. Dostupné z: <http://www.investicnimagazin.cz/platina-kov-ovladany-jizni-afrikou>.
- [4] Zientek, M.L., and Loferski, P.J., 2014, Platinum-group elements—So many excellent properties: U.S. Geological Survey Fact Sheet 2014–3064, 2 p., <http://dx.doi.org/10.3133/fs20143064>.
- [5] Palladium: kov s vysokým investičním potenciálem. *Kurzycz* [online]. Kurzy.cz, spol. s r.o., AliaWeb, spol. s r.o., 2014 [cit. 2016-03-02]. Dostupné z: <http://www.kurzy.cz/zpravy/365127-palladium-kov-s-vysokym-investicnim-potencialem/>
- [6] *Platina může v růstu následovat palladium* [online]. Investiční web, 2014 [cit. 2016-03-02]. Dostupné z: <http://etfs.cz/platina-muze-rustu-nasledovat-palladium/>
- [7] Johnson Matthey: Precious Metals Management [online]. [cit. 2015-06-09]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/prices/price-charts>.
- [8] COTTON, F a Geoffrey WILKINSON. *Anorganická chemie: souborné zpracování pro pokročilé*. 1. vyd. Praha: Academia, 1973, 1104 s.
- [9] HÁLA, Jiří. *Radioaktivní izotopy*. Tišnov: Sursum, 2013, 374 s. ISBN 978-80-7323-248-1.7
- [10] MELBER, Christine, Detlef KELLER a Inge MANGELSDORF. *Environmental Health Criteria 226: PALLADIUM*. Geneva: WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2002. ISBN 92-4-157226-4. ISSN 0250-863X. Dostupné také z: http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/42401/1/WHO_EHC_226.pdf
- [11] RAVINDRA, Khaiwal, László BENCS a René VAN GRIEKEN. Platinum group elements in the environment and their health risk. *Science of The Total Environment*. 2004, 318(1-3), 1-43. DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00372-3. ISSN 00489697. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969703003723>
- [12] VLK, František. *Lexikon moderní automobilové techniky*. 1. vyd. Brno: František Vlk, 2002, xiv, 344 s. ISBN 80-239-5416-4.

- [13] Autolexicon. In: : *Katalyzátor* [online]. 2015 [cit. 2015-12-20]. ISSN 1804-2554. Dostupné z: <http://www.autolexicon.net/cs/articles/katalyzator/>
- [14] BOTULA, Jiří. Recyklace odpadů kovových a kovonosných. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita, 2003, 86 s. ISBN 80-248-0495-6.
- [15] MINISTERSTVO DOPRAVY. Ročenky dopravy [online]. [cit. 2015-06-09]. Dostupné z: <https://www.sydos.cz/cs/rocenky.htm>
- [16] ZEREINI, Fathi a Friedrich ALT. *Palladium emissions in the environment: analytical methods, environmental assessment and health effects*. New York: Springer, c2006. ISBN 35-402-9219-5.
- [17] WANG, Yajun a Xiaozheng LI. *Health Risk of Platinum Group Elements from Automobile Catalysts*[online]. [cit. 2016-03-15]. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.08.273. ISBN 10.1016/j.proeng.2012.08.273. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705812032857>
- [18] S, Hann, Helmers E, Hoppstock K, Koellensperger G, Parry S, Rauch S a Rossbach M. *NUCLEAR ANALYTICAL METHODS FOR PLATINUM GROUP ELEMENTS*. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2005. ISBN 92-0-102405-3.
- [19] AUTOSTAT: The growth of the parc of the Russian Federation for 10 years. *Autostat.ru* [online]. Moscow, 2015 [cit. 2016-04-04]. Dostupné z: <http://eng.autostat.ru/news/view/10789/>
- [20] *Sdružení automobilového průmyslu*[online]. 2013 [cit. 2015-07-10]. Dostupné z: <http://www.autosap.cz/dalsi-informace/pocty-registrovani-vozidel-v-cr-a-dalsi-udaje/>.
- [21] Сколько в Москве легковых машин. [Http://www.the-village.ru](http://www.the-village.ru):*The Village* [online]. Moscow: Городской интернет-сайт Москвы, 2015 [cit. 2016-04-04]. Dostupné z: <http://www.the-village.ru/village/city/city/177673-sar>
- [22] Средний возраст автомобилей в Москве. *The Village* [online]. Moscow: Городской интернет-сайт Москвы, 2015 [cit. 2016-04-04]. Dostupné z: <http://www.the-village.ru/village/city/city/214785-sredniy-voznost>
- [23] Auta s největšími nájezdy km. *Autoforum.cz* [online]. Praha: autoforum.cz, 2015 [cit. 2016-04-02]. Dostupné z: <http://www.autoforum.cz/zajimavosti/auta-s-nejvetsimi-najezdy-km-silnicim-vladne-koncern-vw/>
- [24] REITH, F., S.G. CAMPBELL, A.S. BALL, A. PRING a G. SOUTHAM. *Platinum in Earth surface environments*[online]. [cit. 2016-04-02]. DOI: 10.1016/j.earscirev.2014.01.003. ISBN 10.1016/j.earscirev.2014.01.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012825214000063>

- [25] LEDUC, Guillaume, Ignazio MONGELLI, Andreas UIHLEIN a Françoise NEMRY. *How can our cars become less polluting? An assessment of the environmental improvement potential of cars* [online]. [cit. 2016-04-02]. DOI: 10.1016/j.tranpol.2010.04.008. ISBN 10.1016/j.tranpol.2010.04.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967070X10000570>
- [26] CLAXTON, Larry D., Ignazio MONGELLI, Andreas UIHLEIN a Françoise NEMRY. *The history, genotoxicity, and carcinogenicity of carbon-based fuels and their emissions. Part 3: Diesel and gasoline* [online]. [cit. 2016-04-02]. DOI: 10.1016/j.mrrev.2014.09.002. ISBN 10.1016/j.mrrev.2014.09.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383574214000623>
- [27] KRAETSMÁR-ŠMOGROVIČ, Juraj. *Všeobecná a anorganická chémia*. Martin: Osveta, 1994, 398 s. ISBN 80-217-0532-9.
- [28] REMY, Heinrich. *Anorganická chemie*. 2. české vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1971, 2 sv.
- [29] KOTLÍK, Bohumír. *Matematické, fyzikální a chemické tabulky pro SŠ a nižší ročníky víceletých gymnázií*. 1. vyd. Havlíčkův Brod: Fragment, 2003, 287 s. ISBN 80-720-0521-9.
- [30] BENCS, L., K. RAVINDRA a R. VAN GRIEKEN. Platinum: Environmental Pollution and Health Effects. *Encyclopedia of Environmental Health* [online]. Elsevier, 2011, : 580 [cit. 2015-06-29]. DOI: 10.1016/B978-0-444-52272-6.00602-4. ISBN 9780444522726. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444522726006024>
- [31] TICHÝ, Miloň. *Toxikologie pro chemiky: toxikologie obecná, speciální, analytická a legislativa*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2003, 119 s. Učební texty Univerzity Karlovy v Praze. ISBN 80-246-0566-X.
- [32] KIELHORN, Janet, Christine RAVINDRA, Detlef KELLER a Inge MANGELSDORF. Palladium – A review of exposure and effects to human health: Environmental Pollution and Health Effects. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* [online]. Elsevier, 2002, **205**(6): 417-432 [cit. 2015-06-29]. DOI: 10.1078/1438-4639-00180. ISBN 9780444522726. ISSN 14384639. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1438463904701741>
- [33] DE CARVALHO OLIVEIRA, Regina a Ricardo Erthal SANTELLI. *Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review* [online]. [cit. 2015-12-20]. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.04.046. ISBN 10.1016/j.talanta.2010.04.046. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914010003036>
- [34] NOVÁKOVÁ, Lucie a Michal DOUŠA. *Moderní HPLC separace v teorii a praxi*. 1. Vyd. Praha [i.e. Hradec Králové]: Lucie Nováková, 2013. ISBN 978-80-260-4243-3.
- [35] *Chemie.de: Diacetyldioxim* [online]. GNU Free Documentation License, 2012 [cit. 2016-03-15]. Dostupné z: <http://www.chemie.de/lexikon/Diacetyldioxim.html>

- [36] SIGMA-ALDRICH: DOWEX 50WX8 hydrogen form. *SIGMA-ALDRICH: A part of merck* [online]. SIGMA-ALDRICH, 2016 [cit. 2016-04-15]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/217514?lang=en@ion=RU>
- [37] ČERNOHORSKÝ, Tomáš a Pavel JANDERA. *Atomová spektroskopie*. Pardubice: UNIVERSITAS PARDUBICENSIS, 1997. ISBN 80-7194-114-X.
- [38] WELLINGER, Marco, Joerg WOCHELE, Serge M.A. BIOLLAZ a Christian LUDWIG. *Online elemental analysis of process gases with ICP-OES: A case study on waste wood combustion* [online]. , 69 [cit. 2016-03-14]. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.05.015. ISBN 10.1016/j.wasman.2012.05.015. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X12002243>
- [39] ČSN EN ISO 17294-1. *Jakost vod - Použití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) - část 1: Všeobecné směrnice*. Český normalizační institut, 2007.
- [40] ČSN EN ISO 11885. *Jakost vod - Stanovení vybraných prvků optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009.
- [41] BOSS, Charles B. a Kenneth J. FREDEEN. *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. Second Edition. The Perkin-Elmer Corporation, 1997.
- [42] POLYAKOV, Sergey V. *Photomultiplier Tubes* [online]. , 69 [cit. 2016-03-14]. DOI: 10.1016/B978-0-12-387695-9.00003-2 Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123876959000032>
- [43] Celostátní sčítání dopravy 2010: okres Brno-město. *Ředitelství silnic a dálnic ČR* [online]. ředitelství silnic a dálnic ČR, 2010 [cit. 2016-04-02]. Dostupné z: <http://scitani2010.rsd.cz/content/doc/62-03.jpg>
- [44] ŽAJGLOVÁ, H. *Aplikace prekoncentračních/separačních technik pro stanovení platiny v životním prostředí atomovou spektrometrií*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 65 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D..
- [45] HAJDOVÁ, J. *Stanovení palladia metodou ET-AAS po předchozí prekoncentraci na pevných sorbentech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 84 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
- [46] IUPAC, Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry, *Analytical Chemistry*, 52, 2242

[47] BARWICK, Vicki a collective. *The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. Second edition. Eurachem Guide, 2014. ISBN 978-91-87461-59-0. Dostupné také z: www.eurachem.org

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BCF – Biokoncentrační faktor
DMG – diacetyldioxim
EDL – Electrodeless Discharge Lamp (bezelektrodová výbojka)
EPA – Environmental Protection Agency (agentura pro ochranu životního prostředí)
ET-AAS – Elektrotermická Atomová Absorpční Spektrometrie
EURO
HCL – Hollow Cathode Lamp (výbojky s dutou katodou)
ICP – Inductively Coupled Plasma (indukčně vázané plazma)
LEV – Low Emission Vehicle
LOD – mez detekce metody (limit of detection)
LOQ – mez stanovitelnosti (limit of quantification)
LPLC – semi-preparativní nízkotlaká chromatografie
MKAD - Moskovskaja kolcevaja avtomobilnaja doroga
MS – Mass Spectrometry (hmotnostní spektrometrie)
OES – Optical Emission Spectrometry (optická emisní spektrometrie)
p.a.- *per analysis*
ppb – parts per billion (10^{-9})
RF – Ruská federace
SPE – Solid Phase Extraction (extrakce pevnou fází)
TLC – Chromatografie na tenké vrstvě

8 PŘÍLOHA

8.1 Data z Brna

8.1.1 Platina

Tabulka 14: koncentrace platiny z odběrového místa D2

Měsíc odběru	Koncentrace z půdní matrice [ng/g]	Koncentrace z travní vegetace [ng/g]
Září	20,23	14,44
Říjen	23,53	26,73
Listopad	63,17	35,78
Prosinec	26,51	47,58
Leden	39,20	12,21

Tabulka 15: koncentrace platiny s odběrového místa ulice Hradecká směr centrum

Měsíc odběru	Koncentrace z půdní matrice [ng/g]	Koncentrace z travní vegetace [ng/g]
Září	26,15	5,272
Říjen	61,06	11,70
Listopad	63,22	27,63
Prosinec	46,45	13,82
Leden	34,94	20,36

Tabulka 16: koncentrace platiny s odběrového místa ulice Sportovní

Měsíc odběru	Koncentrace z půdní matrice [ng/g]	Koncentrace z travní vegetace [ng/g]
Září	39,13	13,03
Říjen	41,35	25,62
Listopad	49,71	17,72
Prosinec	41,28	10,93
Leden	31,67	12,47

Tabulka 17: koncentrace platiny s odběrového místa ulice Kotlářská

Měsíc odběru	Koncentrace z půdní matrice [ng/g]	Koncentrace z travní vegetace [ng/g]
Září	34,45	6,505
Říjen	40,01	2,086*
Listopad	0,000	0,000
Prosinec	42,02	8,883
Leden	32,54	10,52

Tabulka 18: koncentrace platiny s odběrového místa Koliště

Měsíc odběru	Koncentrace z půdní matrice [ng/g]	Koncentrace z travní vegetace [ng/g]
Září	33,93	6,871
Říjen	53,56	29,75
Listopad	66,74	9,115
Prosinec	60,94	7,231
Leden	25,05	12,87

Tabulka 19: koncentrace platiny s odběrového místa Poříčí

Měsíc odběru	Koncentrace z půdní matrice [ng/g]	Koncentrace z travní vegetace [ng/g]
Září	31,25	12,91
Říjen	37,93	34,48
Listopad	72,71	40,15
Prosinec	54,72	12,96
Leden	40,18	34,83

Tabulka 20: koncentrace platiny s odběrového místa Gajdošova

Měsíc odběru	Koncentrace z půdní matrice [ng/g]	Koncentrace z travní vegetace [ng/g]
Září	33,65	11,88
Říjen	47,34	34,48
Listopad	61,43	40,15
Prosinec	48,33	12,96
Leden	33,47	34,83

Tabulka 21: koncentrace platiny s odběrového místa Tomkovo náměstí

Měsíc odběru	Koncentrace z půdní matrice [ng/g]	Koncentrace z travní vegetace [ng/g]
Září	35,33	16,51
Říjen	38,11	40,31
Listopad	79,52	24,79
Prosinec	46,84	11,55
Leden	40,10	10,02

Tabulka 22: koncentrace platiny s odběrového místa ulice Hradecká směr Řečkovice

Měsíc odběru	Koncentrace z půdní matrice [ng/g]	Koncentrace z travní vegetace [ng/g]
Září	42,02	8,093
Říjen	53,56	13,19
Listopad	63,68	19,13
Prosinec	44,70	13,79
Leden	44,61	15,42

8.1.2 Palladium

Tabulka 23: koncentrace palladia z odběrového místa D2

Měsíc odběru	Koncentrace z půdní matrice [ng/g]	Koncentrace z travní vegetace [ng/g]
Září	6,381	6,641
Říjen	7,679	21,865
Listopad	14,78	5,030*
Prosinec	8,521	9,955
Leden	8,251	9,728

Tabulka 24: koncentrace palladia s odběrového místa ulice Hrdecká směr centrum

Měsíc odběru	Koncentrace z půdní matrice [ng/g]	Koncentrace z travní vegetace [ng/g]
Září	10,99	1,590*
Říjen	13,57	5,153*
Listopad	8,818	11,78
Prosinec	3,264*	5,265*
Leden	5,608*	15,49

Tabulka 25: koncentrace palladia s odběrového místa ulice Sportovní

Měsíc odběru	Koncentrace z půdní matrice [ng/g]	Koncentrace z travní vegetace [ng/g]
Září	7,674	4,514*
Říjen	9,432	7,069
Listopad	23,37	4,632*
Prosinec	7,668	5,433*
Leden	15,74	6,253

Tabulka 26: koncentrace palladia s odběrového místa ulice Kotlářská

Měsíc odběru	Koncentrace z půdní matrice [ng/g]	Koncentrace z travní vegetace [ng/g]
Září	14,09	1,965*
Říjen	15,55	4,566*
Listopad	0,000	0,000
Prosinec	12,71	4,871*
Leden	6,703	7,175

Tabulka 27: koncentrace palladia s odběrového místa Koliště

Měsíc odběru	Koncentrace z půdní matrice [ng/g]	Koncentrace z travní vegetace [ng/g]
Září	9,147	1,828*
Říjen	11,56	8,403
Listopad	7,959	3,566*
Prosinec	1,416*	3,529*
Leden	6,822	5,364*

Tabulka 28: koncentrace palladia s odběrového místa Poříčí

Měsíc odběru	Koncentrace z půdní matrice [ng/g]	Koncentrace z travní vegetace [ng/g]
Září	9,147	2,942*
Říjen	6,896	3,624*
Listopad	11,48	3,133*
Prosinec	9,978	6,556
Leden	13,31	6,187

Tabulka 29: koncentrace palladia s odběrového místa Gajdošova

Měsíc odběru	Koncentrace z půdní matrice [ng/g]	Koncentrace z travní vegetace [ng/g]
Září	10,06	3,699*
Říjen	4,136*	10,396
Listopad	14,63	13,82
Prosinec	10,24	8,644
Leden	15,16	13,32

Tabulka 30: koncentrace palladia s odběrového místa Tomkovo náměstí

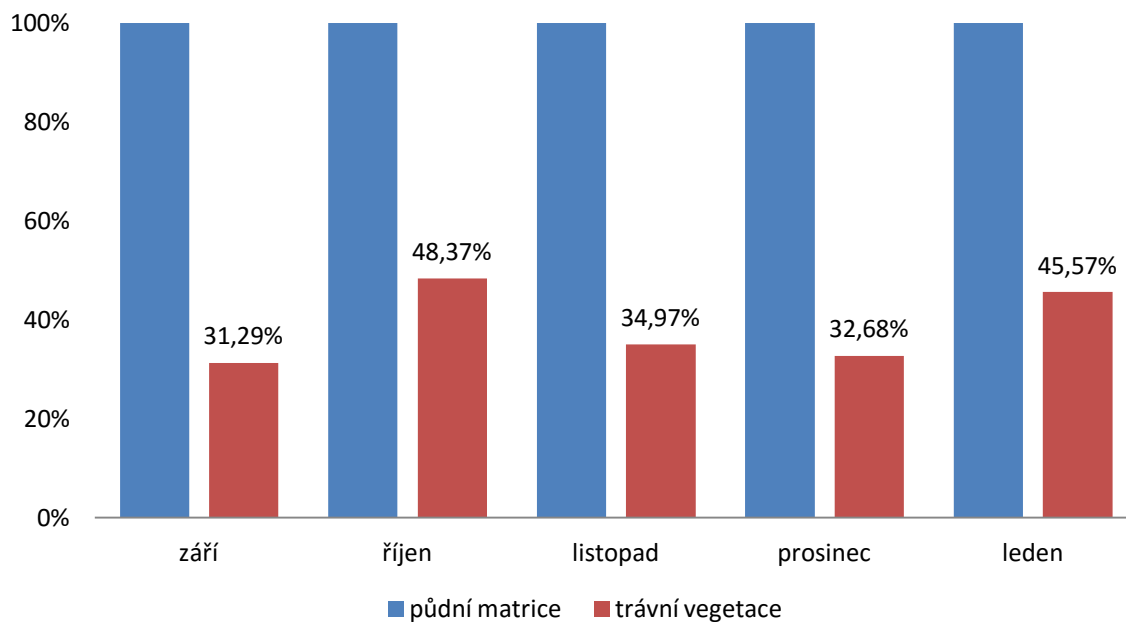
Měsíc odběru	Koncentrace z půdní matrice [ng/g]	Koncentrace z travní vegetace [ng/g]
Září	7,475	4,298
Říjen	6,318	10,17
Listopad	4,948	5,568
Prosinec	17,48	4,429
Leden	9,646	12,55

Tabulka 31: koncentrace palladia s odběrového místa ulice Hrdecká směr Řečkovice

Měsíc odběru	Koncentrace z půdní matrice [ng/g]	Koncentrace z travní vegetace [ng/g]
Září	4,041*	3,001*
Říjen	17,69	5,385
Listopad	8,885	6,170
Prosinec	9,200	7,699
Leden	8,807	8,445

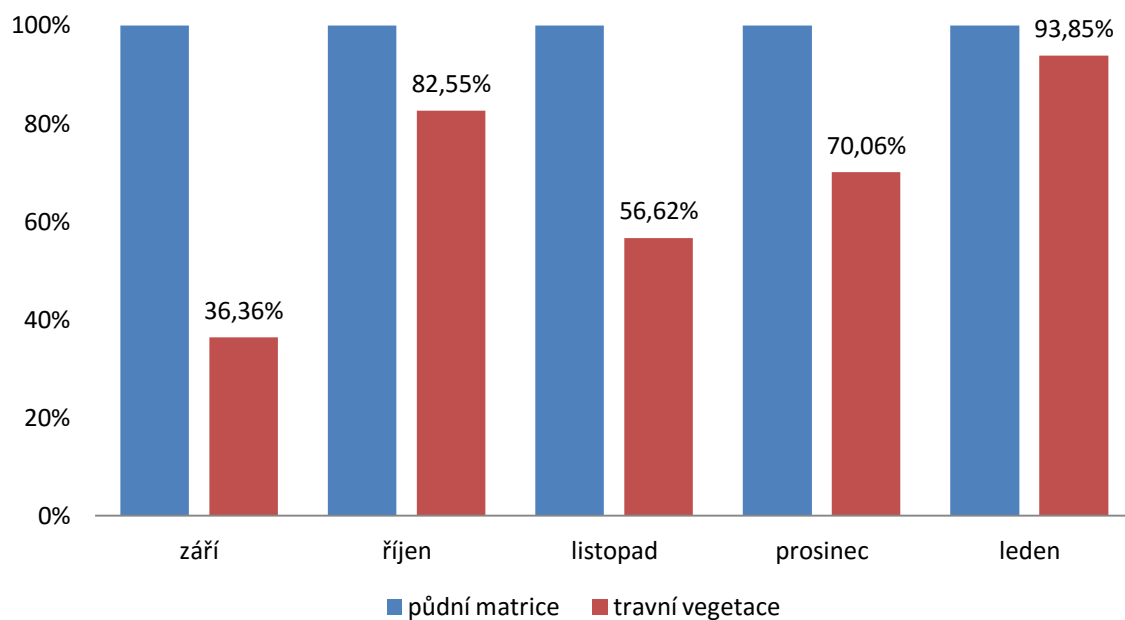
Hodnoty označené * jsou hodnoty pod limitem kvantifikace.

Procentuální porovnání obsahu platiny z půdní matrice a travní vegetace



Graf 54: Procentuální porovnání obsahu platiny z půdní matrice a travní vegetace na území města Brna.

Procentuální porovnání obsahu palladia z půdní matrice a travní vegetaci



Graf 55: Procentuální porovnání obsahu palladia z půdní matrice a travní vegetace na území města Brna.

Tabulka 32: Meteorologické podmínky v Brně v den odběru 1

Datum odběru vzorku	Teplota (°C)	Počasí
15.9.2014	20	Zataženo, beze srážek
15.10.2014	17	Zataženo, beze srážek
17.11.2014	11	Polojasno, beze srážek
15.12.2014	5	Oblačno, beze srážek
15.1.2014	6	Jasno, beze srážek

8.2 Data z Moskvy

Tabulka 33: Meteorologické podmínky v den odběru - Moskva

Označení vzorkovacího místa	Název místa odběru	Teplota (°C)	Počasí	Tlak vzduchu (hPa)
1.	Akademicheskaya metro stanice	8	Polojasno	1012,5
2.	Neskuchny sad 1	8	Polojasno	1009,5
3.	Neskuchny sad 2	8	Polojasno	1010,0
4.	Leninskyprospekt Gagarinovo náměstí	8	Polojasno	1014,5
5.	Dvorets Pionerov 1	8	Polojasno	1013,0
6.	Dvorets Pionerov 2	7	Polojasno	1013,0
7.	Vernadskogo prospekt	7	Polojasno	1006,0
8.	Universitsky prospekt 1	7	Polojasno	1009,0
9.	Universitsky prospekt 2	7	Polojasno	1009,0
10.	Les university	7	Polojasno	1011,5
11.	Glavne zdanie university	6	Polojasno	1007,5
12.	MKAD 1	12	Oblačno	1015,5
13.	MKAD 2	12	Oblačno	1015,0
14.	MKAD 3	12	Oblačno	1015,5
15.	MKAD 4	12	Oblačno	1013,5
16.	MKAD 5	11	Oblačno	1014,0
17.	MKAD 6	11	Oblačno	1016,0
18.	MKAD 7	8	Oblačno	1015,5

Tabulka 34: Výsledné hodnoty na území města Moskvy.

Označení vzorkovacího místa	Název místa odběru	Koncentrace platiny (ng/g)	Koncentrace palladia (ng/g)
1.	Akademicheskaya metro stanice	230,5	47,49
2.	Neskuchny sad 1	312,6	58,38
3.	Neskuchny sad 2	204,9	53,97
4.	Leninskyprospekt Gagarinovo náměstí	352,9	86,11
5.	Dvorets Pionerov 1	90,86	15,74*
6.	Dvorets Pionerov 2	85,25	20,22
7.	Vernadskogo prospekt	238,75	69,07
8.	Universitsky prospekt 1	176,41	48,38
9.	Universitsky prospekt 2	305,2	82,68
10.	Les university	5,897*	2,598*
11.	Glavne zdanie university	126,7	36,28
12.	MKAD 1	249,7	91,87
13.	MKAD 2	352,7	180,6
14.	MKAD 3	336,3	158,1
15.	MKAD 4	401,6	173,4
16.	MKAD 5	401,5	160,3
17.	MKAD 6	474,3	180,4
18.	MKAD 7	520,9	135,2

Hodnoty označené * jsou hodnoty pod limitem kvantifikace.