



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

STUDIUM KONTAMINACE ŘÍČNÍCH SEDIMENTŮ PLATINOVÝMI KOVY

STUDY OF CONTAMINATION OF RIVER SEDIMENTS WITH PLATINUM METALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Matěj Novotný

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1254/2017
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student: **Bc. Matěj Novotný**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Vedoucí práce: **Mgr. Renata Komendová, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název diplomové práce:

Studium kontaminace říčních sedimentů platinovými kovy

Zadání diplomové práce:

1. Vypracování podrobné literární rešerše, týkající se problematiky výskytu platinových kovů v životním prostředí.
2. Přehled používaných analytických metod stanovení platinových kovů ve vzorcích z životního prostředí.
3. Využití optimalizovaných postupů SPE a ET–AAS ke stanovení obsahu PTK ve vzorcích říčního sedimentu.
4. Zhodnocení výskytu platinových kovů na území ČR.

Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2018

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Matěj Novotný
student(ka)

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá charakteristikou platinových kovů a problematikou související s jejich toxicitou a mobilitou v životním prostředí, přesněji v akvatickém prostředí. Tyto kovy jsou do životního prostředí uvolňovány v důsledku používání automobilových katalyzátorů. Jejich funkce je založena na katalytických vlastnostech platinových kovů. V důsledku vysokých teplot mohou být tyto kovy v katalyzátoru oxidovány a následně emitovány spolu se spalnými produkty do okolní atmosféry. Cílem práce je měření reálných vzorků říčních sedimentů řeky Svratky na území města Brna a zjištění možnosti kontaminace akvatického prostředí těmito kovy.

ABSTRACT

This work deals with the characteristics of platinum metals and problems related to their toxicity and mobility in the environment, especially in the aquatic environment. These metals are released into the environment due to the use of automotive catalysts. Their function is based on the catalytic properties of platinum metals. Because of the high temperatures, these metals can be oxidized in the catalyst and subsequently emitted together with the combustion products into the surrounding atmosphere. The aim of the thesis is to measure real samples of river sediments of the river Svratka on the territory of the city of Brno and to find the possibility of contamination of the aquatic environment with these metals.

KLÍČOVÁ SLOVA

Platinové kovy, platina, palladium, rhodium, životní prostředí, automobilová doprava, emise, bioakumulace, biokoncentrace, říční sedimenty, řeka Svratka, Brno, SPE, AAS.

KEY WORDS

Platinum metals, platinum, palladium, rhodium, environment, automotive catalysts, emission, bioaccumulation, bioconcentration, river sediments, Svratka river, Brno, SPE, AAS.

NOVOTNÝ, M. *Studium kontaminace říčních sedimentů platinovými kovy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 89 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně odcitoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

Podpis

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucí této diplomové práce Mgr. Renatě Komendové, Ph.D. za odborné rady, konzultace, trpělivost a ochotu pomáhat s jakýmkoliv problémem týkajícím se mé práce.

Poděkování také patří Ing. Stanislavu Ježkovi za jeho cenné rady pro práci s AAS a SPE.

Dále bych chtěl poděkovat mé snoubence za její obrovskou podporu a dodávání motivace během celého mého studia. V neposlední řadě všem členům mé rodiny, kteří mě také podporovali.

| | | |
|----------|--|----------|
| 1 | ÚVOD | 8 |
| 2 | TEORETICKÁ ČÁST | 9 |
| 2.1 | Platinové kovy | 9 |
| 2.1.1 | Platina..... | 10 |
| 2.1.1.1 | Výroba..... | 10 |
| 2.1.1.2 | Charakteristika platiny | 10 |
| 2.1.1.3 | Reakce platiny s chalkogeny..... | 11 |
| 2.1.1.4 | Reakce platiny a halogenů | 12 |
| 2.1.1.5 | Komplexní sloučeniny platiny | 13 |
| 2.1.1.6 | Toxicita | 14 |
| 2.1.2 | Rhodium | 15 |
| 2.1.2.1 | Výroba..... | 15 |
| 2.1.2.2 | Charakteristika rhodia | 16 |
| 2.1.2.3 | Reakce rhodia s chalkogeny..... | 17 |
| 2.1.2.4 | Reakce rhodia s halogeny | 17 |
| 2.1.2.5 | Komplexní sloučeniny rhodia | 18 |
| 2.1.2.6 | Toxicita | 19 |
| 2.1.3 | Palladium..... | 20 |
| 2.1.3.1 | Výroba..... | 20 |
| 2.1.3.2 | Charakteristika palladia..... | 21 |
| 2.1.3.3 | Reakce palladia s chalkogeny | 22 |
| 2.1.3.4 | Reakce palladia s halogeny | 23 |
| 2.1.3.5 | Komplexní sloučenina palladia | 23 |
| 2.1.3.6 | Toxicita | 25 |
| 2.2 | Výskyt platinových kovů v akvatickém prostředí | 25 |
| 2.2.1 | Platina v akvatickém prostředí | 26 |
| 2.2.2 | Rhodium v akvatickém prostředí | 27 |
| 2.2.3 | Palladium v akvatickém prostředí | 27 |
| 2.3 | Spalovací motory | 28 |
| 2.3.1 | Zážehový motor..... | 28 |
| 2.3.2 | Vznětový motor..... | 28 |

| | | |
|---------|---|----|
| 2.3.3 | Automobilové katalyzátory na bázi platiny | 28 |
| 2.3.4 | Vlivy zapříčiňující uvolňování platiny..... | 29 |
| 2.3.5 | Euro normy..... | 29 |
| 2.3.5.1 | Lehká vozidla..... | 30 |
| 2.3.5.2 | Těžká vozidla | 30 |
| 2.3.6 | Emisní normy pro ostatní země..... | 31 |
| 2.4 | Sedimenty | 32 |
| 2.4.1 | Anorganická složka sedimentu..... | 32 |
| 2.4.2 | Organická složka sedimentu..... | 32 |
| 2.4.2.1 | Huminy | 33 |
| 2.4.2.2 | Huminové kyseliny | 33 |
| 2.4.2.3 | Fulvo kyseliny..... | 33 |
| 2.4.3 | Biologická složka sedimentu..... | 33 |
| 2.4.4 | Jílovité sedimenty..... | 33 |
| 2.4.5 | Pískové sedimenty..... | 34 |
| 2.4.6 | Silty | 34 |
| 2.4.7 | Organické sedimenty..... | 34 |
| 2.5 | Řeka Svratka..... | 34 |
| 2.5.1 | Škeble říční..... | 35 |
| 2.6 | Extrakce tuhou fází | 35 |
| 2.7 | Možnosti stanovení platinových kovů | 36 |
| 2.7.1 | Emisní metody..... | 36 |
| 2.7.2 | Hmotnostně spektrometrická metoda | 36 |
| 2.7.3 | Elektrochemické metody | 36 |
| 2.7.4 | Absorpční metody | 37 |
| 2.8 | Atomová absorpční spektrometrie | 37 |
| 2.8.1 | Zdroj záření | 37 |
| 2.8.1.1 | Výbojka s dutou katodou | 38 |
| 2.8.1.2 | Kontinuální zdroje | 38 |
| 2.8.1.3 | Bezelektrodové výbojky | 38 |
| 2.8.2 | Atomizátor..... | 38 |
| 2.8.2.1 | Plamenový atomizátor | 38 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.8.2.2 | Elektrotermický atomizátor..... | 39 |
| 2.8.3 | Monochromátor..... | 39 |
| 2.8.4 | Detektor..... | 39 |
| 2.8.4.1 | Fotonásobič..... | 40 |
| 2.8.4.2 | Fotodioda..... | 40 |
| 2.8.5 | Zeemanova korekce pozadí..... | 40 |
| 3 | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST..... | 42 |
| 3.1 | Odběry vzorků..... | 42 |
| 3.2 | Úpravy vzorku..... | 46 |
| 3.2.1 | Úprava sedimentu..... | 46 |
| 3.2.1.1 | Sušení..... | 46 |
| 3.2.1.2 | Navážka..... | 46 |
| 3.2.2 | Úprava škeblí..... | 46 |
| 3.3 | Rozklad a měření..... | 46 |
| 3.3.1 | Rozklad vzorku..... | 46 |
| 3.3.2 | Prekoncentrace platinových kovů..... | 47 |
| 3.3.3 | Měření..... | 48 |
| 4 | VÝSLEDKY A DISKUZE..... | 52 |
| 4.1 | Měření koncentrace platiny..... | 52 |
| 4.2 | Měření koncentrace palladia..... | 56 |
| 4.3 | Sumarizace výsledků..... | 61 |
| 4.4 | Měření obsahu platiny a palladia v <i>Anodonta anatina</i> | 63 |
| 5 | ZÁVĚR..... | 65 |
| 6 | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY..... | 67 |
| 7 | SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK..... | 73 |
| 8 | PŘÍLOHY..... | 74 |

1 ÚVOD

Platinové kovy jsou v kovovém stavu a za normálních podmínek vesměs inertními prvky. Se zvyšující se teplotou však roste jejich reaktivita a zároveň jejich katalytické vlastnosti. Proto jsou tyto kovy hojně využívány jako výchozí materiál pro výrobu katalytických částí ve výfukových systémech motorových vozidel, kde dochází k dodatečné přeměně nespálených uhlovodíkových zbytků (C_nH_m), oxidů dusíku (NO_x) a oxidu uhelnatého (CO) na méně toxické nebo lépe netoxické látky jako jsou dusík (N_2), oxid uhličitý (CO_2) či voda (H_2O). Vzhledem k tomu, že tyto katalytické procesy probíhají při velmi vysokých teplotách, většinou okolo $900^\circ C$, dochází tím k oxidaci platinových kovů na oxidy a k jejich následnému uvolňování spolu s výfukovými plyny do životního prostředí.

Cílem mé diplomové práce je navázání na moji bakalářskou práci [1] a zaměření se na konkrétní problematiku přítomnosti platinových kovů v říčním sedimentu v oblastech nejfrekventovaněji využívaných mostů křižujících řeku Svratku na území města Brna. Následné stanovení koncentrací platinových kovů bude prováděno pomocí metody atomové absorpční spektrometrie s předchozí prekoncentrací metodou sorpce na pevných sorbentech (solid phase extraction – SPE). Tento prekoncentrační a separační krok slouží k zakoncentrování množství platinových kovů na měřitelnou koncentrační hladinu a při této sorpci také dojde k odstranění rušivé matrice reálných vzorků. S ohledem na vzorkovací místa bude provedeno sledování kontaminace sedimentu těmito kovy v závislosti na druhu sedimentu, vzdálenosti vzorkovacího bodu od mostu a celkového nárůstu koncentrace těchto kovů v délce celého toku řeky Svratky na území města Brna.

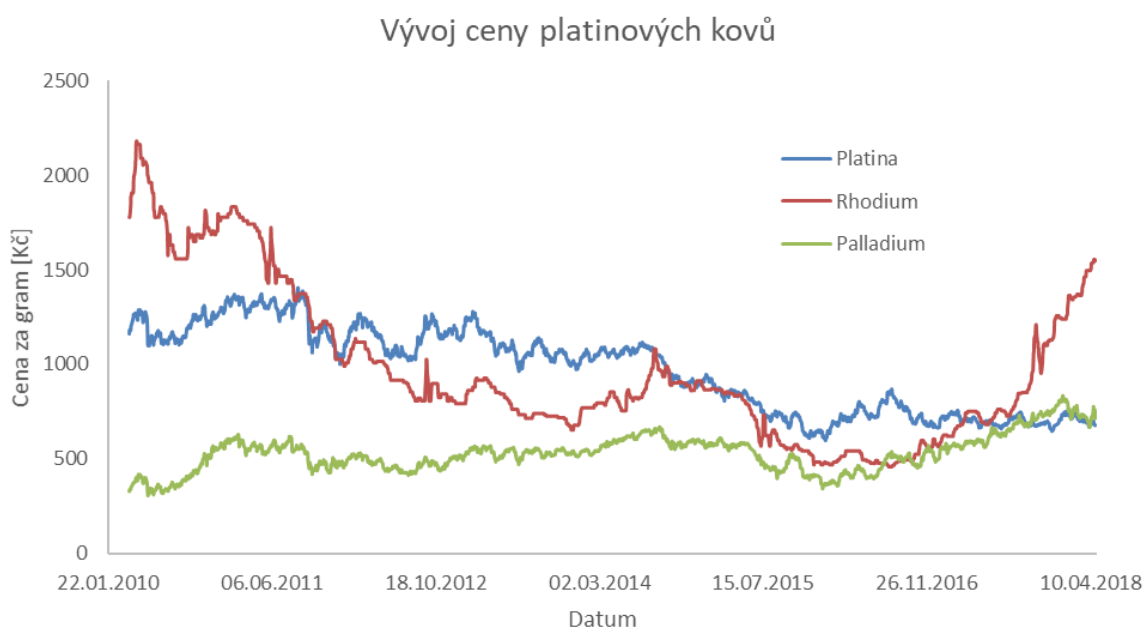
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Platinové kovy

Platinové kovy jsou šestice prvků, které patří do přechodných prvků. Nacházejí se v druhé a třetí triádě skupiny VIII. B. Tato šestice je dále dělena na tři dvojice, které mají vždy společné chemické i fyzikální vlastnosti z důvodu stejné elektronové konfigurace, respektive stejného rozložení valenčních elektronů. Tyto prvky jsou nejvzácnějšími kovy z páté a šesté periody Mendělejevovy tabulky prvků a zároveň jedny z nejvzácnějších prvků v přírodě na planetě Zemi. Díky elektronové konfiguraci jsou tyto prvky, až na jisté výjimky, velmi inertní a tak se v přírodě vyskytují volně jako ryzí kovy či jako součást některé z rudy [2], [3], [4].

Je předpokladem, že se tyto prvky dostaly na naši planetu v raném věku po vzniku na některém z asteroidů, které na planetu dopadly. Tyto prvky vznikají nejčastěji při jaderné fúzi v jádrech hvězd. Následný výbuch hvězdy zapříčiní rozptýl prvků do vesmíru. Díky tomu je množství tohoto prvku na naší planetě velmi nízké, což má dopad na cenu těchto prvků.

I přes velkou cenu jsou tyto prvky používány v mnoha odvětvích, jako je lékařství (chirurgie, onkologie, stomatologie), kde jsou využívány jako kloubní či kostní náhrady nebo také jako součást antikarcinogenních léčiv, dále pak ve šperkařství, chemickém či automobilovém průmyslu, kde jsou používány jako součást automobilových katalyzátorů.

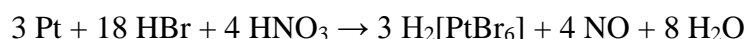
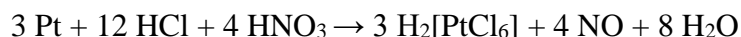


Graf 1.- Vývoj ceny platiny, palladia a rhodia [5].

2.1.1 Platina

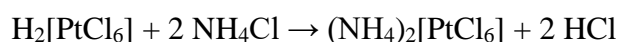
2.1.1.1 Výroba

Po vytěžení rudy bohaté na platinu dojde k jejímu rozdrčení. Tento rozdrčený materiál je převeden do nádržky, kde je rozpouštěn v horké lučavce královské neboli *aqua regia*. Je to směs silné kyseliny se silnými oxidačními vlastnostmi (kyselina dusičná) spolu s bezkyslíkatou halogen kyselinou (kyselina chlorovodíková nebo bromovodíková) v poměru 1:3.



Tento proces má za následek rozpuštění všech kovů přítomných v rudě. Nechtěné kovy se poté srážejí zvyšováním hodnoty pH pomocí alkalických látek jako je NaOH či vápenným mlékem $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Sraženiny jsou následně z nádrže odděleny filtrací.

Výsledný komplex je dále redukován elementárním zinkem na čistou platinu, nebo pomocí reakce s chloridem amonným na chloroplatičitan amonný, který je teplem rozkládán na čistou platinu.



Produktem je platina připomínající strukturou mořskou houbu. Ta je promyta kyselinou z důvodu odstranění povrchových nečistot a posléze zpracovávána. Platinu je možné za studena lisovat či tavit a odlévat do ingotů [2], [3], [4], [6].

2.1.1.2 Charakteristika platiny

Platina je kovový prvek, který má leskle šedou barvu. Díky elektronové konfiguraci $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$ nabývá oxidačních stavů I, II, III, IV, V a VI. Uskupení elektronů má za následek vznik kovové vazby mezi jednotlivými atomy platiny v elementárním stavu, což má za následek velmi dobré elektricky vodivé vlastnosti.

Sama o sobě je však platina chemicky velmi stálá a nereaktivní. Reaktivita však roste s teplotou. Jak již bylo zmíněno výše, při výrobě platiny je využíván proces rozpouštění lučavkou královskou, protože platina velmi neochotně reaguje s ostatními prvky i sloučeninami.

Jedinečnou vlastností platiny je, že její houbovitá forma dovede absorbovat velké množství vodíku a také helium. Množství absorbovaného vodíku může být až stonásobkem objemu platiny.

Mezi další fyzikálně chemické vlastnosti patří výborné katalytické vlastnosti, které jsou uplatňovány nejen v automobilovém průmyslu, ale také v chemickém průmyslu organických látek, například při hydrogenačních reakcích [2], [4], [6].

Tabulka 1.- Fyzikálně chemické vlastnosti platiny

| | |
|-------------------------------------|---|
| Chemická značka | Pt |
| Atomová hmotnost | 195,08 |
| Protonové číslo | 75 |
| Hustota | 21,45g·cm ⁻³ |
| Teplota tání | 1772°C |
| Teplota varu | 3827°C |
| Tvrdość (dle Moshe) | 3,5 |
| Tepelná vodivost | 71,6 w·m ⁻¹ ·K ⁻¹ |
| LD50_{PtCl4} (krysa) | 276 mg·kg ⁻¹ (perorálně) |

2.1.1.3 Reakce platiny s chalkogeny

Za zvýšené teploty dochází k oxidačním reakcím se všemi prvky skupiny chalkogenů, kromě polonia. Laboratorně je nejčastěji prováděna reakce horké platiny s kyslíkem. V laboratorním prostředí bývá také experimentálně slučována platina se sírou a v neposlední řadě se selenem a telurem. V případě reakce platiny s chalkogenem bývá nejčastější oxidační stav II a IV, méně často pak III. To je způsobeno elektronovou konfigurací chalkogenu, jenž nejčastěji působí jakožto elektron-akceptor v oxidačním stavu -II. Sloučeniny platiny tak známe v obecném zápisu jako PtX, PtX₄ a Pt₂X₃ (kde X je chalkogen).

Nejstabilnější a zároveň nejznámější sloučeninou s chalkogenem, co se fyzikálních vlastností týče, je oxid platičitý – PtO₂. Ten je nejčastěji připravován dvěma metodami.

První metodou je přímé slučování rozžhavené platiny (většinou ve formě prášku) spolu s kyslíkem, kdy dochází k oxidaci na oxid platnatý a následně oxid platičitý.

Druhou metodou, takzvanou metodou na mokré cestě, je reakce H₂[PtCl₆] s vodným roztokem uhličitanu vápenatého. Tím dochází k hydrolýze kyselého komplexu a vzniku hydratovaného PtO₂. Zahřátím tohoto komplexu dochází ke vzniku oxidu platičitého. Tento oxid je stabilní do teploty 920 K, což je teplota, při které dochází k zpětnému štěpení molekuly na kyslík a platinu.



Zatímco PtO₂ je možné reverzibilně rozpustit jak v silné kyselině, tak i v silné zásadě, sulfid platnatý – PtS je pravým opakem. Tuto sloučeninu získáváme přímým slučováním síry a platiny za horka. Výsledný PtS je černé barvy a je chemicky stabilní jak v kyselém, tak i v alkalickém prostředí. Pokud však rekrystalizujeme PtS, vazby v krystalické mřížce mají za následek inertnost i vůči lučavce královské.

Stejně jako v případě přípravy oxidu platnatého či platičitého i v případě sulfidů je možná příprava na mokré cestě. Ta spočívá v reakci $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ a sirovodíku za vzniku PtS a následně PtS_2 . I když je tato sloučenina inertní vůči alkalickému i kyselému prostředí, je dobře rozpustná v polysulfidech nebo ostatních sulfidech [2], [3], [7].

2.1.1.4 Reakce platiny a halogenů

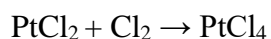
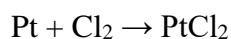
Na rozdíl od sloučenin platiny a kyslíku, síry či jiných prvků ze skupiny VI. A, kterých není příliš mnoho, je sloučenin platiny a halogenů známo mnohonásobně víc. Jeden z hlavních důvodů je schopnost platiny nabývat veškerých možných oxidačních stavů od II až po VI. Je to zapříčiněno zaprvé vysokou elektronegativitou halogenů (zejména fluoru a chloru), ale také chybějícím elektronem ve valenčním orbitalu atomu prvku.

Nejčastějším oxidačním číslem platiny v případě těchto sloučenin je IV, nejméně častým je pak II.

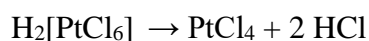
Základními sloučeninami jsou PtX_2 až PtX_4 , přičemž jejich stabilita roste s klesající teplotou.

Ty jsou připravovány stejně jako u chalkogenů přímým směřováním halogenu za horka s platinovým práškem, případně tepelným rozkladem kyseliny hexachloroplaticité.

Při reakci platiny a chloru dochází ke vzniku dvou nejčastějších sloučenin, a to PtCl_2 a PtCl_4 , ve kterých platina nabývá oxidačních stavů IV a II. Komplexní sloučeninu $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ je také možné připravit adicí plynného chlorovodíku na PtCl_4 .



V případě tepelného rozkladu $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ probíhá reakce reverzně:



Další možností je získání halogenidu jakožto soli po reakci platiny s kyselinou. Výsledná sůl je však nejčastěji součástí nějakého jednoduššího komplexu.

Mezi nejčastější sloučeniny platiny a halogenu by se daly zařadit chloridy a následně fluoridy. Je to zapříčiněno snadným směšováním těchto prvků a platiny, jelikož se vyskytují v plynném stavu. Zatímco chlor je možné připravit laboratorně v běžném příslušenství z laboratorního skla, fluor je na přípravu složitější.

Při reakci platiny a fluoru je možné dostáhnout nejvyššího oxidačního čísla platiny a to VI. Je to způsobeno nejvyšší elektronegativitou prvku ze všech dosud známých prvků. Spolu s fluoridem platinovým vzniká i fluorid platičný a fluorid platičítý. Fluorid platičítý však rychle disproportionuje na PtF_4 a PtF_6 . Fluorid platinový je těžké skladovat, jelikož uvolňující se fluoridový aniont leptá sklo. Ve volné přírodě se vyskytuje pouze PtF_4 jakožto nerost [2], [3], [7].

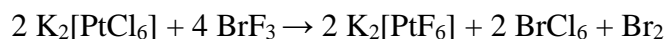
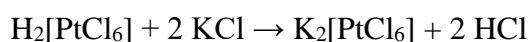
2.1.1.5 Komplexní sloučeniny platiny

Nejvýznamnější a nejpočetnější skupinou sloučenin platiny jsou komplexní sloučeniny. V komplexních sloučeninách se platina vyskytuje v oxidačních stavech II až IV. Nejznámější a nejdůležitější komplexní sloučeninou platiny je kyselina hexachloroplatičitá $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, jež je výsledným produktem reakce lučavky královské a platiny. Tato kyselina je často používána jakožto výchozí látka pro tvorbu dalších komplexů.

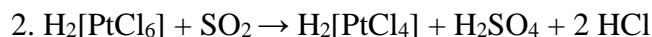
Komplexní sloučeniny jsou, až na výjimky, děleny na dvě základní skupiny, a to na acidosloučeniny a aminy.

Jak již název napovídá, acidosloučeniny jsou odvozeny od kyseliny, respektive kyseliny hexachloroplatičité. Obecným vzorcem pro acidokomplexy jsou proto $\text{M}_2(\text{PtX}_4)$, $\text{M}(\text{PtX}_4)$ a $\text{M}_2(\text{PtX}_6)$, kde M je označení pro vodík, kov, či jiný kladně nabitý ligand (např. NH_4^+).

Jak již bylo zmíněno, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ bývá často používána jako výchozí látka pro výrobu jiných acidokomplexů nebo pro výrobu amoniakátů.



Při výrobě amoniakátů se vychází z kyseliny tetrachloroplatnaté. Tu je možné připravit dvěma způsoby. Prvním je reakce chloridu platnatého PtCl_2 spolu s kyselinou chlorovodíkovou. Druhým je redukce kyseliny hexachloroplatičité oxidem siřičitým.

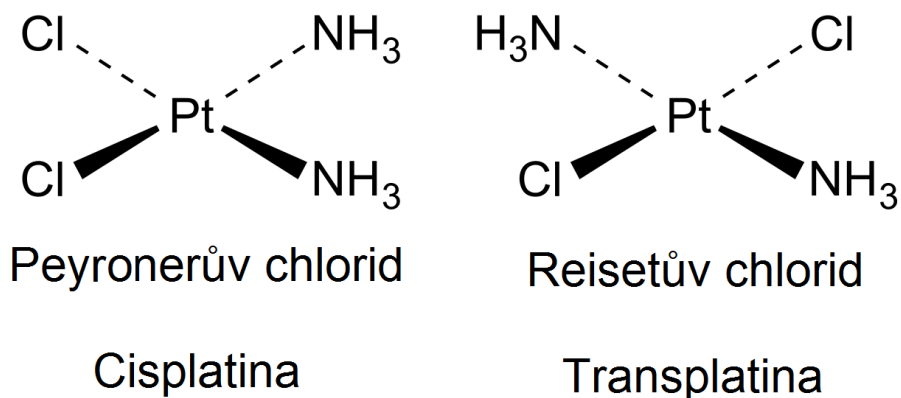


Výsledná kyselina je následně vařena spolu s přebytkem amoniaku za vzniku chloridu tetraaminoplatnatého - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Ten pak může být vlivem tepla převeden, díky odštěpení dvou amoniakových ligandů, na chlorid diaminoplatnatý $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.



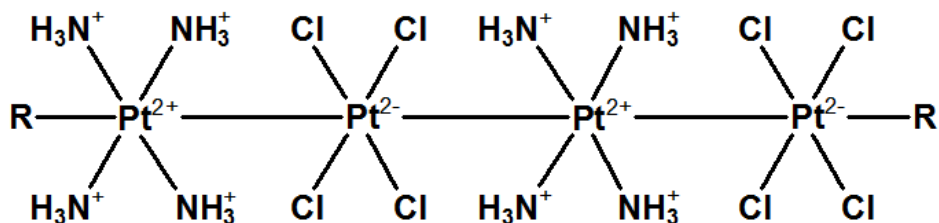
Tyto chloridy, respektive aminy, nazýváme Reisetovy chloridy.

V případě zavádění amoniaku do chladné kyseliny tetrachloroplatnaté dochází také ke vzniku $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2]$ jemuž se říká Peyronerův chlorid. Oba tyto komplexy mají rozdílné chemicko-fyzikální vlastnosti. Je to způsobeno jejich prostorovým uspořádáním. Zatímco Peyronerův chlorid má konfiguraci *cis*, chlorid Reisetův má konfiguraci *trans* [2], [3], [7].



Obrázek 1. - Cis a trans platina [8]

Reakcí $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ a kyseliny tetrachlorplatnaté dochází ke vzniku polymerní tzv. Magnusovy soli.



Obrázek 2. - Magnusova sůl

Kromě tvorby komplexu s jednoduššími atomy má platina schopnost tvořit komplexy také s organickými molekulami jako je například platinová modř [2], [3].

2.1.1.6 Toxicita

I přes fakt, že v elementárním kovovém stavu je platina netoxický prvek, na atomární úrovni, zejména ve stavu rozpustných solí, je platina toxická. Její toxické účinky jsou velmi podobné toxicitě ostatních přechodných kovů.

První zmínky o její toxicitě pocházejí z počátku 20. století, kdy byly pozorovány změny ve zdravotním stavu lidí, kteří pracovali s platinovými komplexy ve fotoateliérech. Postiženy byly zejména játra, ledviny, plíce a nosní sliznice. S poškozením plic souvisely problémy s dýcháním, tvořením hlenu a jeho vyměšováním, nadměrné podráždění nosní stěny a následné kýchání.

Nebylo však jasné, zdali tyto symptomy přímo souvisejí s platinou a jejími sloučeninami. V důsledku toho byly provedeny cílené testy, jež prokázaly, že soli platiny mají dráždivý účinek při kontaktu s kůží.

Od 60. let probíhaly experimenty, které toxicitu platiny sledovaly detailněji. V případech kontaktu platinové soli a bakterie *Escherichia coli* dojde k úhynu bakterie.

Následné pokusy na laboratorních kryších ukázaly, že nejtoxičtějšími solemi platiny jsou shodou okolností *cis*-platina *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] a chlorid platičitý PtCl₄. Nejméně toxickou sloučeninou je oxid platičitý PtO₂. Sloučeniny byly kryším aplikovány perorálně, nitrožilně a injekčně do pobřišnice [9], [10], [11], [12].

Tabulka 2. - Toxicita solí platiny [9]

| Sloučenina | Typ podání | LD ₅₀ [mg/kg] |
|--|------------|--------------------------|
| PtCl ₄ | Perorálně | 276 |
| | Nitrožilně | 32 |
| | Pobřišnice | 38 |
| <i>cis</i> -[PtCl ₂ (NH ₃) ₂] | Perorálně | 20 |
| | Nitrožilně | 12 |
| | Pobřišnice | 7,6 |

Ve studii z roku 2001 byl u 106 lidí z Vídně proveden test na obsah platiny v moči. Výsledná koncentrace platiny byla vztažena na množství kreatininu (gramy) vyloučeného z těla. Hodnoty vycházející z experimentu dosahovaly až ke koncentracím 3,723 ng/g [13].

Důvodem, proč nebylo množství platiny vztaženo na množství vypuzené moči, je to, že množství moči vyloučené z těla není stabilní – kolísá v závislosti na příjmu tekutin. Vzhledem k tomu, že vylučování kreatininu je stabilní, je proto lepším srovnávacím médiem pro vyloučenou platinu [14], [13].

2.1.2 Rhodium

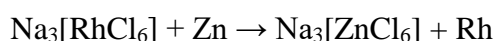
2.1.2.1 Výroba

Stejně jako platina se i rhodium v přírodě vyskytuje v elementárním stavu jakožto součást platinových rud. Rhodium je v těchto rudách nejčastěji zastoupeno z 0,5 až 4,5 %. Po vytěžení a nadrcení rudy je ruda rozpuštěna v lučavce královské.

Jelikož je součástí rudy i mnoho jiných kovů, jako například zlato, měď, olovo, platina nebo palladium, je třeba tyto kovy oddělit. To se dělá neutralizováním roztoku přidáním hydroxidu sodného. Nejdříve je vysrážena platina chloridem amonným (viz kapitola 2.1.1.1.) a následně je přidán zinek pro vysrážení ostatních nežádoucích kovů.

Po vysrážení zůstane v roztoku pouze palladium a rhodium. Rhodium je pak sráženo přidáním chloridu sodného za vzniku hydrátu hexachlororhoditanu sodného - Na₃[RhCl₆]·nH₂O. Rhodium je z komplexu vytěsněno zinkem.





Výše uvedený popis výroby je spíše orientační a je využíván v laboratoři pro recyklaci reziduí. Přesné postupy, jež jsou využívány při velkovýrobě, bývají dosti často střeženy a chráněny jako know-how firmy. Je to zapříčiněno velmi vysokou cenou tohoto kovu [2], [3], [7].

Tabulka 3. - Fyzikálně chemické vlastnosti rhodia

| | |
|----------------------------|--|
| Chemická značka | Rh |
| Atomová hmotnost | 102,91 |
| Protonové číslo | 45 |
| Hustota | 12,4 g·cm ⁻³ |
| Teplota tání | 1970 °C |
| Teplota varu | 3727 °C |
| Tvrdost (dle Moshe) | 6 |
| Tepelná vodivost | 150 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ |
| LD₅₀ | - |

2.1.2.2 Charakteristika rhodia

Rhodium je kovový prvek, jenž má lesklou bílo-šedou barvu. Má elektronovou konfiguraci $[\text{Kr}] 4d^8 5s^1$. Díky tomu rhodium nabývá oxidačních stavů I, II, III, V a VI. Stejně jako platina a ostatní prvky ze skupiny platinových kovů tvoří elementární rhodium kovové vazby mezi jednotlivými atomy. Díky tomu má tento kov dobré elektricky vodivé vlastnosti.

Je to platinový kov s nejvyšší teplotou tání, která je téměř 2000°C a jeho inertnost vůči kyselinám je větší než v případě platiny. Na druhou stranu se rhodium ochotněji slučuje s kyslíkem. Kyselin, ve kterých je tento kov rozpustný, není mnoho. Patří mezi ně samozřejmě lučavka královská, ale také horká (150°C) kyselina chlorovodíková obohacená kyslíkem.

Na rozdíl od platiny a palladia nabývá rhodium spíše lichých oxidačních stavů nežli sudých.

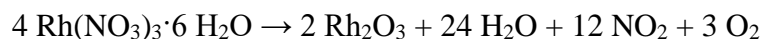
Velmi zajímavých vlastností dosahuje rhodium po roztavení. V tekutém stavu je schopné rozpustit uhlík až do 7 % svého objemu. Uhlík vyloučený po vychladnutí je v podobě grafitu. V případě, že tekuté rhodium rozprášíme, dostaneme takzvané koloidní rhodium. To může být využíváno jako katalyzátor, který lze využít při hydrogenaci v organické chemii. Výhoda tohoto katalyzátoru je ta, že hydrogenace může probíhat za normální teploty a normálního tlaku [2], [3], [6], [7].

2.1.2.3 *Reakce rhodia s chalkogeny*

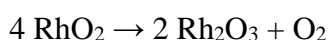
Zvláštěností u rhodia je to, že i když jde o inertní platinový kov, velmi ochotně se slučuje zejména s kyslíkem. Je dokonce uváděno, že rhodium je v jemné práškové podobě hořlavé.

Nejstabilnějším chalkogenidem je oxid rhoditý Rh_2O_3 . Nejjednodušší způsob přípravy této sloučeniny spočívá v zahřátí rhodia do rudého žáru a následném vystavení kyslíku. Toho je schopno pohltit až 2,3 hmotnostních procent.

Další z možností je příprava pomocí termického rozkladu dusičnanu rhoditého – $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ [2], [3].

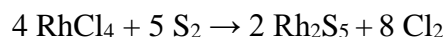


Oxid rhoditý vzniká i sám z méně stabilních oxidů jako je oxid rhodičitý RhO_2 . Ten může vznikat během slučování rhodia s kyslíkem za zvýšeného tlaku. V okamžiku poklesu tlaku dochází k uvolnění kyslíku a vzniku oxidu rhoditého.



Oxid rhoditý je možné připravit také elektrolytickým štěpením hexachlororhoditanu sodného (viz kapitola 2.1.2.1.) v alkalickém prostředí. Ten je vylučován na anodě jako tmavě zelená sraženina v hydratovaném stavu. Během dehydratace pak dochází mimo jiné k štěpení kyslíku a vzniku Rh_2O_3 .

Obecně vzato je kyslík jediným chalkogenem, se kterým se rhodium (za běžných či nijak extrémních podmínek) ochotně slučuje. Ostatní sloučeniny chalkogenů a rhodia jsou produkovány z halogenidů rhodia. V případě sloučenin síry, vycházejících z chloridu rhodičitého, je výsledný sulfid velmi inertní a není rozpustný ani v lučavce královské [2], [3], [7].



2.1.2.4 *Reakce rhodia s halogeny*

Nejjednodušším způsobem přípravy halogenidů rhodia je slučování za horka s příslušným halogenem. V těchto sloučeninách má rhodium zpravidla oxidační číslo liché $\text{Rh}^{\text{III}}\text{X}_3$ nebo $\text{Rh}^{\text{V}}\text{X}_5$, protože halogenidy s oxidačním číslem sudým jsou velmi nestálé.

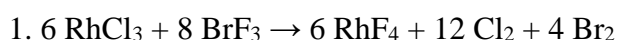


V tomto případě je výsledný fluorid rhodičný velmi citlivý na vlhkost a velmi reaktivní.

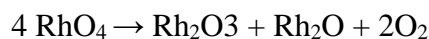


Stejným způsobem lze připravit i ostatní halogenidy.

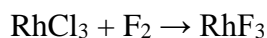
Příprava halogenidů s oxidačním stavem IV je možná za použití dvou procesů. Prvním je oxidace nižších halogenidů a druhým procesem je redukce vyšších halogenidů.



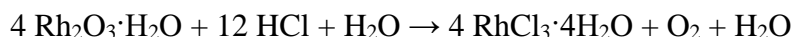
Oxid rhodičitý se za vyšší teploty rozkládá na oxid rhoditý a rhodičný.



Halogenidy trojmocného rhodia, zejména pak tetrahydrát chloridu rhoditého $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, jsou vhodné pro aniontovou substituci či jakožto výchozí látka pro tvorbu komplexů.



Výroba tetrahydrátu chloridu rhoditého spočívá v rozpuštění hydratovaného oxidu rhoditého v kyselině chlorovodíkové [2] [3] [7].

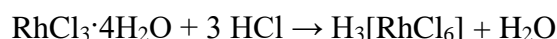


2.1.2.5 Komplexní sloučeniny rhodia

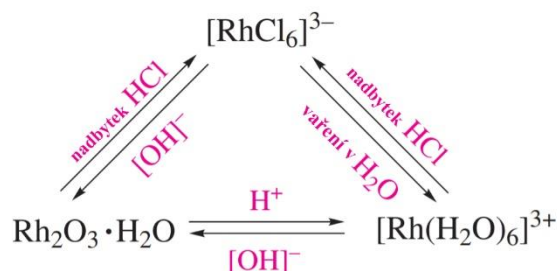
Stejně jako platina tak i komplexní sloučeniny rhodia jsou nepočtenější skupinou jeho sloučenin. Ty můžeme stejně jako u platiny rozdělit do dvou skupin. První skupinou je skupina zahrnující sloučeniny s komplexním aniontem $\text{M}_y[\text{RhX}_z]$, kde M – zahrnuje kationty zejména alkalických kovů (Na^+ , K^+ ...), ale i například H^+ nebo NH_4^+ . X potom zahrnuje všechny halogeny a ostatní anionty (zejména pak CN^- , SO_4^- , SO_3^- ...). Druhou skupinou jsou sloučeniny s komplexním kationtem $[\text{RhN}]\text{X}_y$, kde N zahrnuje většinou neutrální molekuly jako NH_3 , H_2O , ale i molekuly záporné – OH.

Příprava většiny komplexů vychází z tetrahydrátu chloridu rhoditého $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ z předchozí kapitoly. Rhodium se pak v těchto komplexech vyskytuje v oxidačním stavu III a IV.

Základním mechanismem tvorby komplexu je adice.

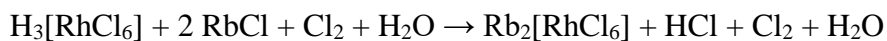


Výsledný komplex (v tomto případě kyselina hexachlororhoditá) je možné převést v alkalickém prostředí zpět na oxid, případně hydratovat z komplexního aniontu na komplexní kationt. Tyto reakce jsou vyobrazeny na následujícím obrázku.

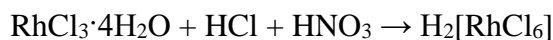


Obrázek 3.- Zobrazení reakcí rhodia [3]

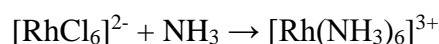
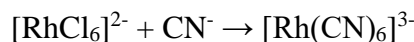
Výše uvedené mechanismy platí pro všechny komplexy mající strukturální vzorec $\text{M}_y[\text{RhX}_6]$. Ty je možné připravit substituční reakcí, při které dochází, vlivem přidaného chloru, k oxidaci na komplexní aniont, v němž má rhodium oxidační číslo IV.



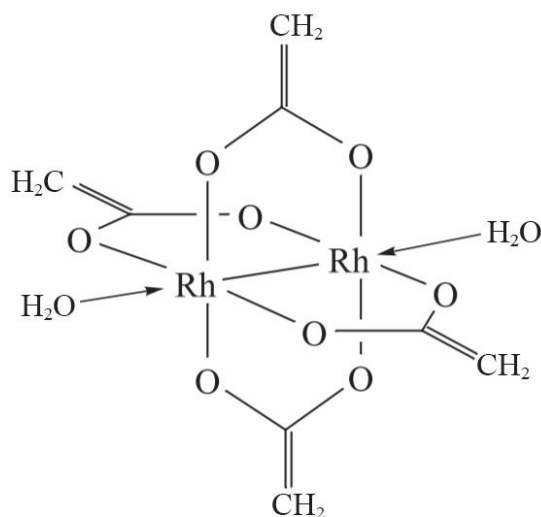
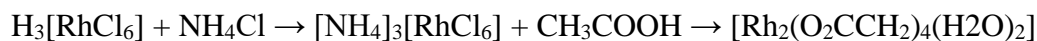
Komplex s komplexním aniontem nesoucí náboj 2- lze také připravit přímo z tetrahydrátu chloridu rhoditého v prostředí kyseliny chlorovodíkové a oxidační kyseliny dusičné.



Obě komplexní sloučeniny $\text{M}_3[\text{RhCl}_6]$ a $\text{M}_2[\text{RhCl}_6]$ velmi ochotně podléhají substituci. Ze sloučenin, majících komplexní aniont ve stavu 2-, pak lze připravit sloučeninu s komplexním kationtem.



Sloučenina s komplexním kationtem, nesoucí náboj 3+, se velmi ochotně slučuje zejména s organickými látkami, jako je například kyselina octová [2], [3], [7].



Obrázek 4. - Molekula $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [3]

2.1.2.6 Toxicita

Kovové rhodium je ze všech tří zmiňovaných kovů nejméně toxické. Z těchto důvodů se používá k pokovování zlatých a stříbrných šperků či jiných předmětů. V současné době nebyla prokázána toxicita u zdravého člověka (je možné, že u citlivějších jedinců může vyvolávat alergické reakce).

Při testu akutní toxicity na bezobratlých organismech *Daphnia magna*, kde byla zkoumána imobilizace organismu po 24 a 48 hodinách, bylo prokázáno, že rhodium nemá toxické účinky na drobné vodní organismy.

Daph ToxKit funguje na principu, kdy je deionizovaná voda upravena pomocí roztoků vápníku, hořčíku, sodíku a draslíku na předem dané koncentrace. Tomuto roztoku se říká médium. Médium je poté aerováno vzdušným kyslíkem nad koncentrací 7 mg/l

a pH $7,8 \pm 0,2$. pH musí být měřeno až po aeraci vzhledem k případnému okyselení vlivem oxidu uhličitého. Z takto připraveného média je připravena koncentrační řada se stanovovaným kovem a jsou aplikováni korýši. Následuje sledování, při které koncentraci dojde k imobilizaci alespoň 50 % zkoumaných jedinců – EC50.

Na tabulce níže je možné vidět koncentrace Rh^{3+} spolu s procentuálním zotavením jedinců po vystavení kontaminantu po dobu 24 a 48 hodin [15].

Tabulka 4. - Test akutní toxicity rhodia [15]

| Koncentrace [mg/l] | Zotavení _{24hodin} | Zotavení _{48hodin} |
|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 4,96 | 115 % | 95 % |
| 9,85 | 115 % | 101 % |
| 24,41 | 93 % | 107 % |
| 47,11 | 118 % | 117 % |
| 89,71 | 115 % | 112 % |
| 109,4 | 119 % | 119 % |

Výsledné hodnoty reprezentují zotavení zkoumaných jedinců podle rovnice

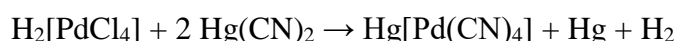
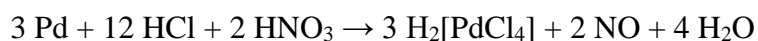
$$A_{\text{zotavených}} \% = \frac{\text{počet zkoumaných jedinců}}{\text{počet referenčních jedinců}} \cdot 100 \text{ [15].}$$

2.1.3 Palladium

2.1.3.1 Výroba

Výroba palladia je součástí produkce metalurgického závodu pro zpracování platinových kovů. Poté, co je ruda rozemleta, je rozdrcený materiál obsahující platinové kovy rozpuštěn v lučavce královské.

Po rozpuštění a vysrážení nežádoucích kovů dojde k vysrážení platiny pomocí chloridu amonného (viz kapitola 2.1.1.1.). Výsledný roztok je stále bohatý na palladium, rhodium či iridium. Palladium je proto z roztoku také vysráženo, například kyanidem rtuťnatým. Výsledná sraženina je žíhána za vzniku čistého kovu.



Stejně jako u rhodia není ani u palladia přesný postup srážení uváděn z důvodu konkurence a vysoké ceny kovu. Výše popsaný postup srážení vychází z experimentů anglického chemika Williama Hyde Wollastona, jenž se zasloužil o prostudování platinových kovů včetně popisu jejich výroby [2].

Jelikož palladium často doprovází také rudy jiných kovů, produkují ho také firmy zabývající se rafinací především zinku a mědi. Zde palladium pokrývá vnitřní část anodových kanálků, ze kterých je extrahováno a dále zpracováváno [2], [3].

Tabulka 5. - Fyzikálně chemické vlastnosti palladia

| | |
|--|---|
| Chemická značka | Pd |
| Atomová hmotnost | 106,42 |
| Protonové číslo | 46 |
| Hustota | 11,9 g/cm ³ |
| Teplota tání | 1552 °C |
| Teplota varu | 2927 °C |
| Tvrdość (dle Moshe) | 4,75 |
| Tepelná vodivost | 71,8 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ |
| LD50_{PdCl₂} (krysa) | 200 mg·kg ⁻¹ (perorálně) |

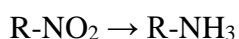
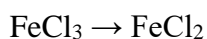
2.1.3.2 Charakteristika palladia

Obecně lze říci, že chemické chování palladia a platiny je velmi podobné. Má stejnou výbornou elektrickou vodivost jako platina a leskle šedou barvou. Jeho elektronová konfigurace $[Kr] 4f^{14} 5d^{10}$ způsobuje, že prvek nabývá oxidačních stavů I, II, III, IV a VI, nejčastěji však sudých čísel II a IV.

Palladium má skvělé absorpční vlastnosti pro plyny. Při teplotě nad 240 °C je pak kov pro vodík dokonce polopropustný. Pokud bychom měli palladiovou destičku o tloušťce 1 mm a ploše 1cm², bude jeho propustnost 42,3 mm³ vodíku za minutu. Propustnost pro vodík s teplotou roste.

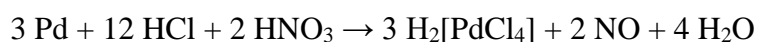
Co se týče absorpce plynů, je palladium schopno pohltnout až 850násobek svého objemu, přičemž se stává velmi křehkým.

Vodíkem nasycené palladium je na vzduchu hořlavé, jelikož je palladium velmi dobrý katalyzátor pro chemické reakce. Takto nasycené palladium také ve tmě slučuje již za normální teploty vodík s halogeny za vzniku halogenvodíku, nebo redukuje soli a oxidy. Tento proces bývá využíván zejména v organické chemii [2], [3], [6].



Palladium je lépe rozpustné nežli platina. Kromě lučavky královské ho rozpouští také kyselina chlorovodíková syčená chlorem nebo koncentrovaná kyselina dusičná.





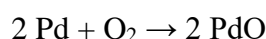
Palladium má ze všech platinových kovů nejnižší teplotu tání a lze je také svařovat [2], [3], [7].

2.1.3.3 *Reakce palladia s chalkogeny*

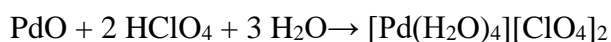
Palladium snadněji než platina a rhodium reaguje s kyslíkem, sírou, selenem a telurem. Vzhledem k faktu, že palladium při reakcích s chalkogeny velmi neochotně nabývá oxidačního čísla III či V, má většina těchto sloučenin sumární vzorec PdX. X je v tomto případě označení pro chalkogen.

Zatímco u platiny byla nejstabilnější sloučenina PtO₂ a PtO byla nestabilní, u palladia je to přesně naopak. Oxid palladnatý můžeme připravit jak v práškové formě suchou cestou, tak i hydratovanou variantu pomocí metody na mokré cestě.

První, nehydratovanou, formu sloučeniny lze získat jednoduchým směřováním kyslíku a doruda zahřátým palladiem [2], [3].

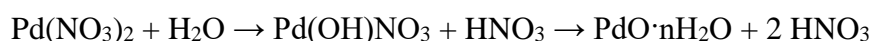


Výsledná sloučenina je černé barvy a je stálá vůči většině kyselin (i lučavce královské). Jediná známá kyselina rozpouštějící oxid palladnatý za vzniku rozpustného komplexu je kyselina chloristá.



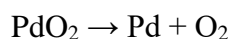
Za vyšší teploty se PdO opět rozpadá na palladium a kyslík.

Druhou metodou pro získání tentokrát hydratované formy oxidu, je metoda mokrá. Ta spočívá v hydrolyze například dusičnanu palladnatého Pd(NO₃)₂.

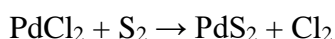


Tento hydratovaný oxid je rozpustný jak v kyselinách, tak i v samotné vodě. Lze jej vysušit téměř do sucha, avšak ne úplně. Při vyšších teplotách totiž dříve, než k odštěpení vody dochází k odštěpení kyslíku.

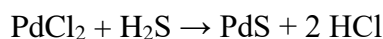
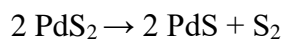
Oxid palladičitý lze připravit pouze na mokré cestě rozkladem hexachlorokomplexu. Ten se za vyšších teplot rozkládá na kyslík a oxid palladnatý.



Známou stabilní sloučeninou palladia a chalkogenu je sulfid palladičitý. Ten lze připravit slučováním halogenidu palladia a síry za teploty okolo 500°C.



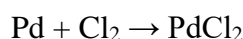
Výsledná sloučenina má podobu nerozpustných a inertních krystalů. Při jejich zahřívání dochází za uvolnění síry ke vzniku méně stabilního sulfidu palladnatého. Ten lze připravit podobně jako sulfid palladičitý, a to slučováním chloridu palladnatého se sirovodíkem [2], [3], [7].



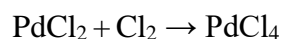
2.1.3.4 *Reakce palladia s halogeny*

Základním způsobem, jakým můžeme připravit sloučeninu halogenu a palladia, je přímé slučování kovu s halogenem. Další metody vycházejí z již připravených sloučenin, jako jsou například oxidy, či rozkladem komplexních sloučenin. I v těchto sloučeninách vystupuje palladium jako dvojmocné či čtyřmocné. Proto je jejich sumární vzorec PdX_2 a nebo PdX_4 .

Sloučenina vznikající při slučování palladia a chloru je důkazem toho, že je pro palladium stabilnější oxidační stav +II.



Oxidačního stavu +IV nabývá palladium spíše v koordinačních sloučeninách, případně za vyšších teplot jako produkt slučování halogenu a halogenidu palladia [2], [3].



Je však také známá sloučenina s chemickým vzorcem PdF_3 . V této sloučenině však palladium nevystupuje jako trojmocné, ale jako komplex, který má komplexní aniont $[\text{PdF}_6]^{2-}$, jako ligand slouží dvojmocné palladium. Výsledná molekula má potom strukturu $\text{Pd}[\text{PdF}_6]$.

Příprava chloridů, bromidů či fluoridů (za použití teflonového vybavení) je možná také na mokré cestě, a to rozpouštěním oxidu palladnatého v kyselině chlorovodíkové. Výsledný produkt je dihydrát chloridu palladnatého.



Oba produkty, jak hydratovaná, tak i nehydratovaná forma, jsou dobře rozpustné ve vodě. Naopak jodid palladnatý PdI_2 ve vodě rozpustný není.

Zajímavostí na chloridu palladnatém je to, že je možné jej použít jako detektor oxidu uhelnatého CO. Oxid uhelnatý má totiž redukční schopnosti a chlorid rozkládá.



Uvolňující se palladium způsobuje, že normálně hnědočervená sloučenina tmavne.

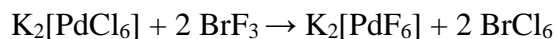
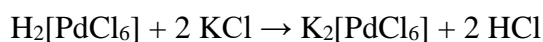
Tuto vlastnost chloridu palladnatého lze využít také k detekci jiných redukujících plynů, jako jsou například methan či butan [2], [3], [7].

2.1.3.5 *Komplexní sloučenina palladia*

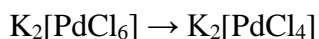
Také u palladia jsou nejpočetnější skupinou sloučenin palladia komplexní sloučeniny. I zde nejčastěji vycházíme kyselinu hexachloropalladičité. U čtyřmocných komplexů je palladium schopno tvořit pouze komplexní anionty $[\text{PdX}_6]^{2-}$.



Z tohoto „výchozího“ komplexu je možné pomocí substitučních či adičních reakcí připravit veškeré možné komplexy.

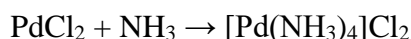


Pokud na hexachloropalladičitan draselný působíme teplem (zahřívání komplexu nebo vaření jeho roztoku) dochází k odštěpování chloru za vzniku tetrachlorpalladnanu.

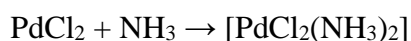


Z dvojmocných komplexních sloučenin palladia je velmi početná skupina vznikající adicí amoniaku. Zde také známe dvě skupiny. Jedna je tvořena amono palladiovým kationtem spolu s halogenidem. Druhou skupinou je palladiová sůl s navázaným amoniakem. Jejich sumární vzorce jsou $[\text{ML}_4]\text{X}_2$ a $[\text{ML}_2\text{X}_2]$. Přičemž L – označuje ligand, nejčastěji amoniak. Obecně však i methylcyanát MeCN, či organický amin N-R₃.

První typ sloučenin získáváme reakcí dvojmocných solí palladia s nadbytkem amoniaku.

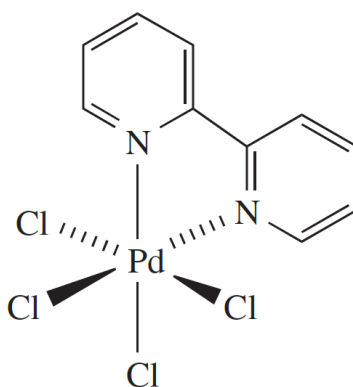


V případě, že na chlorid tetraamopalladnatý působíme kyselinou, získáme dichlordiamo palladnatý komplex. Ten je možné připravit také přímým slučováním chloridu palladnatého s malým množstvím amoniaku.



U těchto komplexů můžeme pozorovat změnu v uspořádání *cis* a *trans*.

Palladium také ochotně reaguje s organickými sloučeninami, jako je například 2,2'-bipyridin [2], [3], [7].



Obrázek 5. - Sloučenina palladia a 2,2'-bipyridinu

2.1.3.6 Toxicita

Toxicita palladia je s ohledem na jeho reaktivitu ze všech platinových kovů nejvyšší. I přes to bylo v dřívějších dobách využíváno jeho soli pro léčbu infekčních chorob. Například chlorid palladičitý – PtCl_4 býval nitrožilně aplikován jako lék proti plicní tuberkulóze. V současné době je známo, že až 8 % populace může být na palladium přecitlivělá i dermálně.

Také stejně jako u platiny může inhalace nanočástic palladia či jejich sloučenin vyvolávat toxické účinky v podobě dušnosti, zvýšené sekrece hlenu, kašle, horečky nebo dokonce hemolýzy – porušení cytoplazmatické membrány červených krvinek. [15], [16], [17], [18].

Dle ekotoxikologického experimentu na korýších *Daphnia magna* byly zjištěny hodnoty pro imobilizaci a následnou revitalizaci organismu po 24 a 48 hodinách. Stejně jako u rhodia byla využívána metoda pracující s DaphToxKitem FTM [19], [20].

Tabulka 6. - Test akutní toxicity palladia [15]

| Koncentrace [mg/l] | Zotavení _{24hodin} | Zotavení _{48hodin} |
|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 20 | 42 % | 34 % |
| 25 | 60 % | 39 % |
| 30 | 44 % | 38 % |
| 40 | 49 % | 39 % |
| 50 | 47 % | 42 % |
| 55 | 50 % | 45 % |
| 60 | 45 % | 40 % |
| 80 | 39 % | 35 % |
| 100 | 43 % | 37 % |

Další testy toxicity palladia byly provedeny na rybách *Danio rerio*, respektive jejich embryích. Palladium mělo za následek deformace srdce při vývoji srdce ryb a jejich mortalitu. Embrya byla vystavována koncentracím PdCl_2 od 0 až po 450 $\mu\text{g/l}$ po dobu 48-98 hodin. Během této doby byla pravidelně měřena také mortalita. Následné zkoumání pod elektronovým mikroskopem zřetelně ukazuje významné změny v srdečním svalu [21].

2.2 Výskyt platinových kovů v akvatickém prostředí

Přírodními procesy přechází platinové kovy do vodního prostředí neochotně a pouze za specifických fyzikálně-chemických podmínek. Je to způsobeno tím, že v přírodě se tyto kovy vyskytují většinou v elementárním stavu (jako kovy doprovázející zlatonosné či platinové žíly) ve větších hloubkách zemské kůry.

Vzhledem k inertní povaze těchto kovů je jejich vymývání z žil (z kovového stavu) vlivem kyselých dešťů nepravděpodobné. Z těchto důvodů se do podzemních vod dostávají nejčastěji jako nanočástice, jež jsou součástí buď metalurgického prachu, nebo jsou jejich zdrojem automobilové emise.

V roce 2016 byly v řece Hex, ležící poblíž jihoafrického dolu na vzácné kovy, naměřeny koncentrace platinových kovů nacházející se v sedimentu [22].

Tabulka 7. - Koncentrace platinových kovů na řece Hex [22]

| | | Koncentrace [ng/g] | | |
|----------------|---------------|--------------------|-----------|-----------|
| Lokalita | Typ sedimentu | Platina | Palladium | Rhodium |
| Horní proud | Jíl a Silty | 19-21 | 25-35 | 1,4-1,6 |
| | Písek | 8,5 | 17 | 0,7 |
| | Hrubý písek | 7,2-96 | 7,3-11 | 0,46-0,47 |
| Městská oblast | Jíl a Silty | 26-42 | 33-67 | 11 |
| | Písek | 1,5-2,6 | 0,1-5 | 0,7-0,9 |
| | Hrubý písek | 2,3-2,4 | 7,6-12 | 0,8-0,9 |
| Za městem | Jíl a Silty | 12,8 | 27,4 | 5,4 |
| | Písek | 3,0-3,1 | 2,0-2,1 | 1 |
| | Hrubý písek | 2,8-3,5 | 1,7-9,4 | 0,6-0,9 |
| Dolní proud | Jíl a Silty | 14-17 | 17-24 | 4,9-5 |
| | Písek | 2-3,3 | 0,5-1 | 0,7-0,8 |
| | Hrubý písek | 3,8-4,8 | 1,1-2,4 | 1,4 |

Další z možností, jakou se platinové kovy uvolňují do podzemních či pozemních vod, je vymývání minerálů. Vlivem vulkanické činnosti dochází k slučování platiny, palladia a rhodia spolu s ostatními prvky, nejčastěji chalkogeny, za vzniku minerálních sloučenin, jež posléze tvoří minerály v zemské kůře.

Tyto minerály se poté vlivem, přírodních procesů (vymývání, zvětrávání, apod.) uvolňují a mohou být vlivem dešťových srážek vymývány do akvatického prostředí [23].

Nejvýznamnějším zdrojem je však antropogenní znečištění způsobené člověkem. Platinové kovy se dostávají do akvatických systémů zejména z velkých aglomerací. Zejména pak z lékařských zařízení (antikarcinogenní léčiva), metalurgického průmyslu (nanočástice kovů) a z automobilové dopravy.

Poté co se kovy dostanou do vodních toků, stávají se většinou součástí potravinového řetězce, kdy dochází k jejich bioakumulaci a biokoncentraci [24], [25].

2.2.1 Platina v akvatickém prostředí

Co se týče platiny, tak dva nejvýznamnější zdroje jsou lékařství a autodoprava. Jak již bylo zmíněno výše, organické sloučeniny platiny jsou hojně využívány jako léčiva proti rakovině. I přes fakt, že většina moderních nemocnic je vybavena čistírnou odpadních vod, ne všechna platina je plně zachycena na sorbentech a odchází tak do kanalizací. Z kanalizací se pak dostává do povrchových vod, jelikož běžná ČOV není uzpůsobena pro separaci těchto (těžkých, těžko oxidovatelných) kovů [26].

Mezi lety 2002 až 2011 proběhla v Japonsku série experimentů stanovující koncentraci platiny v říčních vodách, dešťových vodách a mořských pobřežních vodách. Tyto experimenty probíhaly na území města Tokia a Otsuki. Z výsledků lze vyvodit, že obsah platiny se

v dešťových vodách pohybuje mezi hodnotami 10,32 až 30,84 pg/l, v říčních vodách 8,58 až 362,7 pg/l a v pobřežních oblastech pak dosahuje hodnot 22,32-118,56 pg/l. Tyto hodnoty jsou velmi podobné výsledkům experimentů z 90. let minulého století, při kterých bylo zjištěno, že průměrná koncentrace platiny v Tichém a Indickém oceánu je 100 pg/l.

Všeobecně největším znečišťovatelem je ovšem automobilová doprava, jelikož obsah platiny poblíž pozemních komunikací může dosahovat v některých místech až miligramy na kilogram zeminy. Tato platina se pak vlivem atmosférických srážek může dostávat do povrchových a podzemních vod [11], [27], [28], [29].

2.2.2 Rhodium v akvatickém prostředí

Rhodium se do vodního prostředí dostává v současné době prostřednictvím automobilových katalyzátorů, respektive splachem z pozemních komunikací a jejich okolí. Jeho koncentrace v silničním prachu se pohybuje v hodnotách okolo 100 ng/kg, tudíž je předpokládáno, že jeho koncentrace bude ve vodním prostředí mnohonásobně menší.

V současné době neexistuje komplexnější studie zabývající se obsahem rhodia ve vodách vzhledem k jeho nízké, respektive dosud neprokázané toxicitě.

Vzhledem k jeho vysoké inertnosti je jeho uvolňování z minerálů i v případě extrémně kyselých dešťů nepravděpodobné [12], [15].

2.2.3 Palladium v akvatickém prostředí

Palladium se do vodního prostředí dostává opět především prostřednictvím zdrojů z automobilové dopravy. Možnost výplachu z minerálů či nerostů tu je, avšak z globálního hlediska jde jen o nepatrné procento s lokální problematikou.

Studie probíhající mezi lety 1985 až 1991 ukázaly, že koncentrace palladia v přírodních vodách po celém světě jsou velmi rozdílné. Například koncentrace v evropských řekách, přesněji pak v řekách v Německu, je koncentrace palladia přibližně 0,5-1 ng/l.

Daleko vyšší hodnoty však měla řeka Osaka v Japonsku, kde byla koncentrace palladia z místního pramene stanovena na hodnotu 22 ng/l.

Co se týče oceánů, tak zde se pohybují koncentrace palladia až o řád níž. Koncentrace se zde pohybují mezi hodnotami 15 až 70 pg/l s ohledem na hloubku. S přibývajícím hloubkou, díky vyšší hustotě částic a jejich sedimentaci, se koncentrace palladia zvyšuje.

Stejně jako u platiny není současně používaná technologie na ČOV schopna zajistit separaci rozpuštěných, těžko oxidovatelných solí těžkých kovů a tudíž se palladium obsažené v odpadní vodě dostává do volného řečiště.

Palladium, na rozdíl od platiny, může také dobře podléhat bioakumulaci. Bylo zjištěno, že některé druhy rostlin, jako je například vodní hyacint – *Eichhornia crassipes*, mají velmi dobré bioakumulační vlastnosti. Kořeny této rostliny mohou obsahovat palladium v koncentraci až osminásobně vyšší než je koncentrace palladia v okolní vodě [17], [16], [18].

2.3 Spalovací motory

Spalovací motory jsou motory sloužící k přeměně energie chemické na energii kinetickou. Ta je dále zpracována k pohybu či přeměně na jiný typ energie (tepelnou, elektrickou).

Fungují na principu, kdy je palivo, většinou ropný produkt jako je benzin, líh, zemní plyn či nafta, smícháno se vzduchem, respektive se vzdušným kyslíkem v ideálně přesném poměru, díky čemuž dojde k chemické reakci ve formě hoření, respektive explozi. Exploze probíhá ve spalovací komoře neboli válci. Vznikající plyny rychle expandují a tím zvětšují svůj objem. Díky tomu dochází k pohybu pístu, jenž je umístěn ve válci. Vzniklé plyny následně odcházejí výfukovým systémem, jehož vstup je umístěn na konci válce, ven do volného ovzduší. V dnešní době je součástí každého výfukového systému auta nezbytný katalyzátor výfukových plynů [30], [31].

2.3.1 Zážehový motor

Zážehový motor funguje na principu, kdy je těkavá látka – benzin, etanol či zemní plyn, smíšená se vzduchem a následně je tato plynná směs vpravena do válce. Tam dojde k zážehu pomocí jiskrového výboje svíčky. Po zážehu dojde k reakci paliva a vzduchu za vývoje výfukových plynů, jež jsou odváděny přes katalyzátor ven z motorového vozidla [31], [30].

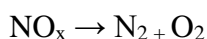
2.3.2 Vznětový motor

Palivem pro vznětový motor bývá nejčastěji nafta (v ojedinělých případech i řepkový olej). Ta, jelikož není tvořena těkavými látkami, ale vysokomolekulárními molekulami, není se vzduchem směřována před válcem, ale až v něm. Pohybem válce dojde k rychlému stlačení vzduchu na tlak 4MPa a tím jeho zahřátí na teplotu okolo 600°C. Do tohoto horkého vzduchu je vstříknuta – „rozprášena“ nafta. Ta se v důsledku teploty a tlaku vznítí. Následují reakce stejné jako u zážehového motoru [31], [30].

2.3.3 Automobilové katalyzátory na bázi platiny

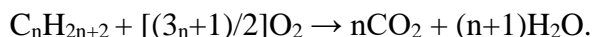
Jak je zřejmé z předchozích kapitol, při spalování fosilních paliv je důležitá teplota a dostatečné množství kyslíku. V případě, že jedna nebo obě z výše uvedených podmínek nejsou splněny či nejsou dostatečné, dochází k nedokonalému spalování a tím uvolňování nespálených zbytků v podobě dlouhých uhlovodíkových řetězců. Jediným úkolem automobilového katalyzátoru je přeměna nespáleného paliva a toxických zplodin po spalovacím procesu na takové produkty, které jsou k životnímu prostředí šetrnější. Tyto reakce jsou jak oxidační tak redukční.

K redukčním reakcím dochází na platino-rhodiové části. Zde dochází k redukcí oxidů dusíku na kyslík a dusík. Kyslík je dále spotřebováván v oxidačních procesech.



Oxidační procesy, jež probíhají na částech katalyzátoru z palladia a platiny, slouží k přeměně nespálených uhlovodíkových zbytků za přítomnosti kyslíku na oxid uhličitý a vodu. Další

z procesů probíhajících na této části katalyzátoru jsou reakce zapříčiňující dodatečnou oxidaci oxidu uhelnatého na oxid uhličitý.



Současné katalyzátory jsou schopny odstranit až 97 % uhlovodíků, 90 % oxidů dusíku a 96 % oxidu uhelnatého. Tyto hodnoty jsou regulovány tzv. Emisními normami, které platí takřka po celém světě [31], [32], [30].

2.3.4 Vlivy zapříčiňující uvolňování platiny

Jelikož katalyzátory fungují při vysokých teplotách (až 600 °C), může vlivem těchto teplot docházet k oxidaci platinových kovů na jejich oxidy. Vzniklé oxidy poté odcházejí spolu s ostatními plyny ven do atmosféry a dále do životního prostředí.

Jelikož je zřejmý rozdíl mezi vznětovým a zážehovým motorem, je třeba na tyto rozdíly pohlížet i v případě fungování katalyzátoru.

Zatímco v případě zážehového motoru jsou spalovány molekuly s menší molární hmotností, v případě vznětového jde o molekuly těžší a zpravidla i větší.

Díky tomu není zatížení katalyzátoru u zážehových motorů tak veliké jako je tomu u druhého typu motoru. Na druhou stranu v případě nedokonalého spalování například benzínu, dochází k úniku jeho nespálené části do výfukového systému, kde i zpětně může zažehnout a dohořet. Pokud se tak stane právě v katalyzátoru či jeho blízké části, dojde ke zvýšení teploty nad teplotu pracovní, což může mít vliv na oxidaci platinových kovů.

V případě diesellových motorů k tomuto jevu nemůže dojít, jelikož není ve výfukovém systému dostatečný tlak pro vznícení. Při spalování velikých organických molekul může docházet ke vzniku malých poletavých (většinou dehtových) částic, které na sobě mohou po průchodu katalyzátorem nést nasorbované další látky či prvky [25].

2.3.5 Euro normy

Euro normy definují hodnoty, respektive limitní hodnoty, jež stanovují přípustné hmotnostní množství škodlivých látek, které jsou součástí výfukových plynů vozidel. Mezi tyto látky patří v motoru a následně katalyzátoru nespálené zbytky organických molekul, dále pak oxid uhelnatý (CO), oxid dusnatý (NO), oxid dusičitý (NO₂). Kromě množství vypouštěných plynů upravují normy také množství vypouštěných pevných poletavých částic.

V případě lehkých motorových dopravních vozidel je toto množství vztaženo vždy k ujeté vzdálenosti, během které se dané množství škodlivin uvolní. V případě těžkých motorových vozidel je toto množství vztaženo na jednotku výkonu.

Dále pak jsou hodnoty norem rozdílné v případě, že jde o vozidla diesellová nebo benzínová.

Euro normy byly zavedeny v roce 1992 a od té doby jsou v přibližně pětiletém intervalu upravovány a tím zvyšovány nároky. Tyto normy platí ve všech členských státech EU [33].

2.3.5.1 Lehká vozidla

Lehkým vozidlem se myslí takové vozidlo, jehož hmotnost nepřekročí hmotnost 3500 kilogramů. V současné době všechny tato vozidla musí být vybavena nejen katalyzátorem, ale také celkovým motorovým systémem, který splňuje podmínky EURO normy platné pro rok výroby daného vozidla.

Tabulka 8. - EURO normy pro lehká dieselová auta [33]

| Diesel | | | | | | |
|--------|------|-----------|-----------|---------------------------|------------------------|----------------|
| Norma | Rok | CO [g/km] | HC [g/km] | HC+NO _x [g/km] | NO _x [g/km] | Ostatní [g/km] |
| Euro 1 | 1992 | 2,72 | - | 0,97 | - | 0,14 |
| Euro 2 | 1996 | 1 | - | 0,9 | - | 0,08 |
| Euro 3 | 2000 | 0,64 | - | 0,56 | 0,5 | 0,05 |
| Euro 4 | 2005 | 0,5 | - | 0,3 | 0,25 | 0,025 |
| Euro 5 | 2009 | 0,5 | - | 0,23 | 0,18 | 0,005 |
| Euro 6 | 2014 | 0,5 | - | 0,17 | 0,08 | 0,005 |

Tabulka 9. - EURO normy pro lehká benzínová auta [33]

| Benzín | | | | | | |
|--------|------|-----------|-----------|---------------------------|------------------------|----------------|
| Norma | Rok | CO [g/km] | HC [g/km] | HC+NO _x [g/km] | NO _x [g/km] | Ostatní [g/km] |
| Euro 1 | 1992 | 2,72 | - | 0,97 | - | - |
| Euro 2 | 1996 | 22 | - | 0,5 | - | - |
| Euro 3 | 2000 | 2,3 | 0,2 | - | 0,15 | - |
| Euro 4 | 2005 | 1 | 0,1 | - | 0,08 | - |
| Euro 5 | 2009 | 1 | 0,1 | - | 0,06 | 0,005 |
| Euro 6 | 2014 | 1 | 0,1 | - | 0,06 | 0,005 |

2.3.5.2 Těžká vozidla

Těžká vozidla jsou taková vozidla, která jsou využívána, na rozdíl od lehkých vozidel, k průmyslovému, zemědělskému, stavebnímu a jinému odvětví. Jejich hmotnost je větší než 3500 kilogramů.

Tabulka 10. - EURO normy pro těžká dieselová auta [33]

| Diesel | | | | | |
|--------|------|------------|------------|-------------|-----------------|
| Norma | Rok | CO [g/kWh] | HC [g/kWh] | NOx [g/kWh] | Ostatní [g/kWh] |
| Euro 1 | 1992 | - | 1,23 | 8 | 3,6 |
| Euro 2 | 1996 | - | 1,1 | 7 | 2,5 |
| Euro 3 | 2000 | - | 0,66 | 5 | 1 |
| Euro 4 | 2005 | - | 0,46 | 3,5 | 0,2 |
| Euro 5 | 2009 | - | 0,46 | 2 | 0,2 |
| Euro 6 | 2014 | - | 0,13 | 0,46 | 0,1 |

Tabulka 11. - EURO normy pro těžká benzínová auta [33]

| Benzín | | | | | |
|--------|------|------------|------------|-------------|-----------------|
| Norma | Rok | CO [g/kWh] | HC [g/kWh] | NOx [g/kWh] | Ostatní [g/kWh] |
| Euro 1 | 1992 | - | - | - | - |
| Euro 2 | 1996 | - | - | - | - |
| Euro 3 | 2000 | - | 0,78 | 5 | - |
| Euro 4 | 2005 | - | 0,55 | 3,5 | - |
| Euro 5 | 2009 | - | 0,55 | 2 | 0,3 |
| Euro 6 | 2014 | - | 0,16 | 0,46 | 0,1 |

2.3.6 Emisní normy pro ostatní země

I ostatní země mimo Evropskou unii mají tendence zavádět emisní normy. V případě Spojených států amerických a Kanady jsou to normy tzv. LEV (Low emission vehicle). Ty byly uvedeny v platnost roku 1994 a přibližně každých 7 let jsou zpřísnovány. Prvním pokusem o zavedení emisních norem však bylo zavedení takzvaného emisního předpisu ve státě Kalifornie v roce 1968. Tento předpis byl vydán jako preventivní z důvodu velké smogové situace z roku 1942.

I ve východních a jihovýchodních asijských zemích jsou zaváděny tyto normy. Ty jsou však zaváděny opožděně. V zemích jako je Thajsko, Vietnam či Filipíny byla norma EURO 3 zavedena nedávno (většina asijských zemí používá přejaté normy EU pod původním označením). Tyto normy jsou zaváděny buď plošně, nebo pouze ve větších městských aglomeracích. Například v Číně jsou normy s označením China 1-5 (limity odpovídají EURO 1-5) zaváděny napřed ve městech a po několika letech zaváděny celostátně (norma China 5 přišla v platnost roku 2013 pouze pro Peking a až roku 2018 pro celou Čínu) [34], [35].

Výjimku z asijských zemí tvoří však Japonsko, jež prakticky souběžně se zaváděním EURO norem a norem LEV zavádělo a později zpřísnovalo i své normy. Stejně tak Rusko, které zavádí také EURO normy jen s dvouletým zpožděním [36].

2.4 Sedimenty

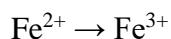
Říční sediment je samovolně (gravitačně) usazený heterogenní polyfázový systém na říčním dně. Hmota sedimentu je tvořena celou řadou organických či anorganických látek a organismů. Poměr jednotlivých substancí v sedimentu určuje jeho výsledný stav a jeho fyzikálně-chemické vlastnosti (zejména adsorpci), s čímž pak souvisí i mobilita iontů polutantů. Kromě složení mají velký vliv na fyzikálně-chemické vlastnosti také pH či teplota [37], [38].

2.4.1 Anorganická složka sedimentu

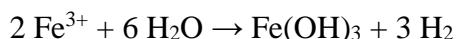
Anorganická složka sedimentu je tvořená minerální (krystalickou) složkou, což jsou zejména drobné částičky písku a minerálů – oxidů křemíku a koagulovanými sloučeninami kovů.

Koagulované sloučeniny kovů obsahují nejčastěji sloučeniny železa, hliníku či manganu. Tyto kovy se do vody dostávají jak přírodní cestou (například výplachem zeminy), tak i antropogenní činností.

Kovy rozpuštěné ve vodě podléhají oxidaci vzdušným kyslíkem (nejčastěji na hladině) za vzniku nerozpustných kationtů, jež se srážejí a tím klesají ke dnu. Tímto způsobem kromě oxidů vznikají také uhličitany, či hydroxidy.

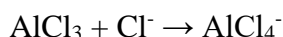


Železitý kationt podléhá hydrataci za vzniku



Obě tyto složky tvoří tak zvanou jílovitou složku sedimentu. Díky přítomnosti ligandů, jako je (-OH) nebo (=O), může částice nabývat kladného či záporného náboje v důsledku pH. V případě vysokého pH nabývá částice záporný náboj a naopak.

Další způsob jak částice mohou získat náboj je sorpce aniontu či kationtu z vodního prostředí.



Nejen elektrický náboj, ale také veliký specifický povrch, koordinačně-kovalentní síly či iontová výměna mají veliký vliv na případnou adsorpci těžkých kovů [37], [38].

2.4.2 Organická složka sedimentu

Druhou významnou složkou sedimentu je složka organická, přesněji huminové látky. Tyto makromolekuly nemají jednotnou strukturu, avšak jejich hlavním specifickým znakem je četná přítomnost karboxylových ligandů (-COOH) a ligandů hydroxylových (-OH). Jsou děleny na huminy, huminové kyseliny a fulvo kyseliny.

Ostatní organické látky (molekuly s malou hmotností) nepředstavují významnou část sedimentu, neboť se samy adsorbují na anorganickou složku, případně dochází k jejich rozpuštění [37], [38].

2.4.2.1 Huminy

Huminy tvoří největší molekuly ze skupiny huminových látek. Ve vodě jsou zcela nerozpustné a tvoří s ní pouze koloidní suspenze. Mají tmavě hnědou až černou barvu. Mají nejvyšší procentuální zastoupení uhlíku [39].

2.4.2.2 Huminové kyseliny

Huminové kyseliny mají střední velikost molekul. Jsou dobře rozpustné ve vodě až do pH 2. Mají menší procentuální podíl uhlíku než huminy. Mají hnědou až tmavě hnědou barvu [39].

2.4.2.3 Fulvo kyseliny

Fulvo kyseliny jsou co do velikosti nejmenšími ze skupiny huminových látek. Jsou dobře rozpustné v celém rozsahu pH. Mají největší procentuální zastoupení kyslíku. Mají světle žlutou až nahnědlou barvu [39].

2.4.3 Biologická složka sedimentu

Součástí sedimentu bývají také četné populace mikroorganismů. Ať jde o mikroorganismy zpracovávající anorganické molekuly jako je například *Gallionella ferruginea* (bakterie oxidující a vázající železo) či bakterie zpracovávající organický materiál a organické molekuly. Velmi významnou skupinou jsou sírany redukující bakterie. Ty redukují sírany těžkých kovů (jež jsou normálně rozpustné) na sulfidy, které jsou již nerozpustné. Tyto nerozpustné sulfidy poté mohou být adsorbovány na anorganické sorbenty.

Z ekotoxikologického hlediska má přítomnost bakterií veliký a zásadní vliv na celkovou migraci toxického prvku. Ať už bakterie tvoří biofilm nebo se nacházejí pouze jako samostatně plovoucí bakterie či populace bakterií, mohou sloužit jako potrava pro drobné korýše a jiné živočichy. Tím dochází k bioakumulaci a biokoncentraci toxického prvku. I sám biofilm může fungovat jako adsorbent pro různé látky [37], [38].

2.4.4 Jílovité sedimenty

Jílovité sedimenty jsou usazeniny, které mají nejdíverzifikovanější složení. To může být od téměř zcela anorganického až po složení s vyšším zastoupením organické hmoty, což má za následek nejvyšší adsorpční vlastnosti.

Vzhledem k tomu, že jílovité částičky mají velikosti začínající na 0,45 μm , bývá sediment často homogenní. Velikost částic má významný vliv na mobilitu sedimentu. Proto v případě zvýšení průtoku vody v řekách (např. vlivem přívalových dešťů či na jaře po tání sněhu) může docházet k přesunu velkého množství sedimentu v říčním toku.

Kromě těchto částiček bývají součástí jílovitého sedimentu také mikroorganismy [37], [38].

2.4.5 Pískové sedimenty

Pískové sedimenty jsou sedimenty, které tvoří písky. Pískové zrno nemá příliš veliký specifický povrch a také nebývá časté, že by jeho částičky mohly nést at' už záporný nebo kladný náboj. Součástí pískového sedimentu bývá také jemná anorganická složka, organická složka a mikroorganismy v podobě biofilmu (v místech, kde nedochází k většímu proudění vody) či jako volně se pohybující bakterie. Z těchto důvodů mají pískové sedimenty nejhorší adsorpční vlastnosti [37], [38].

2.4.6 Silty

Silty jsou skupina sedimentů, jež nespadá ani do kategorie jílových sedimentů, ani do kategorie pískových sedimentů. Jde o typ sedimentu, jehož částičky nejsou dostatečně velké na to, aby se daly nazývat pískem, avšak nejsou natolik malé a homogenní, aby patřily mezi jíly.

Míra adsorpce se odvíjí od jejich složení. V přibývajícím procentuálním zastoupení drobných pískových částiček dochází k snižování adsorpce a naopak. Siltové sedimenty se často nacházejí na pomezí jílovitých a pískových sedimentů [37], [38].

2.4.7 Organické sedimenty

Posledním a nejméně častým typem sedimentu jsou organické sedimenty. Ty mají podobné fyzikálně chemické vlastnosti jako jílovité sedimenty – obdobná konzistence, dobré adsorpční vlastnosti a homogenita. Jejich složení je převážně organického původu s příměsí anorganické části. Tyto sedimenty se nacházejí nejčastěji v oblastech s vysokým výskytem organické hmoty (například hustě zarostlé listnaté lesy). Vlivem bakterií dochází k rozkladu spadných částí rostlin (listů, tráv, větví, plodů) a vzniku sedimentu. Součástí sedimentu bývají velké populace mikroorganismů [37], [38].

2.5 Řeka Svratka

Řeka Svratka je tok dlouhý 174 km, pramenící u Žďáru nad Sázavou a vlévající se do řeky Moravy, následně do Dyje, Dunaje až do Černého moře [40].

Na území města Brna má tok přibližně 17 200 metrů (počítáno od hráze Brněnské přehrady, nacházející se v městské části Bystrc, až po OC Olympia, nacházející se v Brně – Modřicích). Dohromady ji v Brně křížuje 11 silničních mostů a 2 železniční mosty.

Její průtok není konstantní. Zatímco v první třetině je její průtok poměrně pomalý vzhledem k veliké hloubce říčního koryta, ve zbylém úseku je v důsledku mělkosti koryta průtok výrazně vyšší.

Následující obrázek ukazuje řez korytem v oblasti ulice Poříčí, kde se nachází jediný měřicí bod řeky Svratky pro území města Brna. V tomto úseku je průtok řeky přibližně $3,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (průtok je měřen v době bez dešťových srážek) [41].



Obrázek 6. - Příčný profil řeky Svratky [41]

2.5.1 Škeble říční

Škeble říční *Anodonta anatina* je málo ohrožený druh mlže, který se hojně vyskytuje v klidnějších oblastech řek. V řekách bývá nejčastěji zahrabána několik centimetrů pod vrstvou sedimentu a vylézá jen pro příjem potravy. Živí se planktonem, jež filtruje z vody. Tato škeble krom jiného figuruje také jako článek v potravním řetězci, protože slouží jakožto příležitostní potrava pro Ondatru pižmovou (*Ondatra zibethicus*) [42].

2.6 Extrakce tuhou fází

Extrakce tuhou fází (často označované jako SPE) je metoda využívající fyzikálně-chemických dějů, odehrávajících se mezi pevným sorbentem a analytem. Díky specifickým podmínkám dochází k adsorpci analytu na sorbent, odplavení nežádoucích látek či sloučenin a tím dojde k zakoncentrování analytu.

V současné době je jako základní sloučenina pro přípravu tuhé fáze v koloně využíván silikagel. Vzhledem k přítomnosti velkého počtu hydroxylových skupin je silikagel polární. To pro většinu aplikací, zejména pak pro extrakci kovů není vhodné. Z toho důvodu bývá silikagel modifikován nepolárním organickým ligandem. Tím je nejčastěji uhlíkový řetězec C18, popř. C8. Takto připravený nepolární sorbent je před samotným použitím ještě modifikován vždy specificky pro extrahovanou látku.

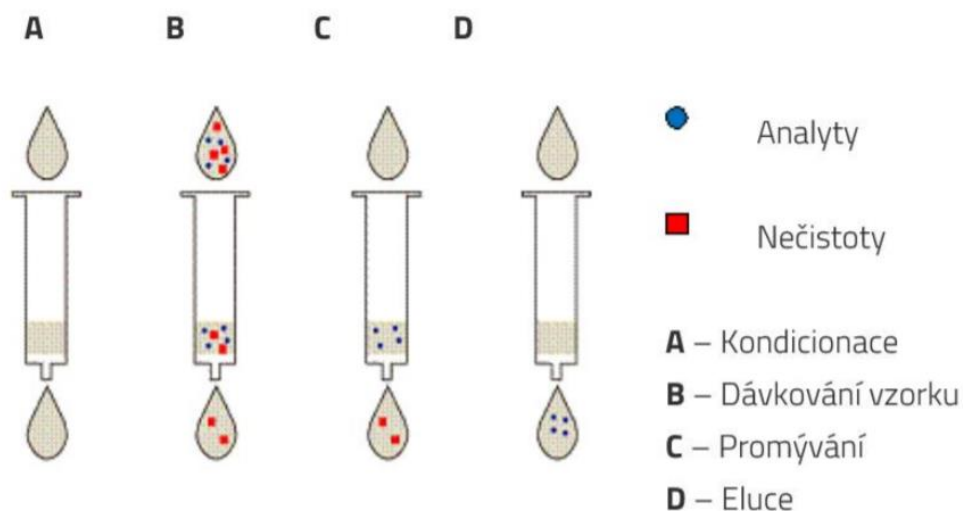
Mezi další činidla vhodná pro úpravu polaritu silikagelu patří také aromatické uhlovodíky, zejména pak para-thioareny [43], [44], [45].

První z kroků při metodě SPE je takzvaná kondicionace sorbentu. To je proces, při kterém dochází k promytí kolony rozpouštědlem a případně vhodným činidlem pro lepší selektivitu. Během této fáze dojde také k vytlačení vzduchu ze sorbentu.

Druhou fází je nanesení vzorku. Vzorek je přiváděn nejčastěji pomocí peristaltické pumpy dostatečně pomalu na to, aby nedocházelo k vymývání analytu, ale zároveň dostatečně rychle na to, aby nedošlo k nasátí vzduchu do sorbentu.

Třetí fází je promytí, při kterém dojde k vyplavení nenasorbovaných látek.

Poslední, čtvrtá fáze, je fáze eluční, kdy dochází za použití vhodného rozpouštědla k eluci analytu [46].



Obrázek 7. - Ilustrace metody SPE [47]

2.7 Možnosti stanovení platinových kovů

Možností analytického stanovení (nejen) platinových kovů v environmentálních vzorcích je několik. Tyto metody se nejčastěji dělí podle fyzikálního principu, na kterém fungují, či citlivosti [48].

2.7.1 Emisní metody

Mezi emisní metody vhodné pro stanovení platinových kovů patří ICP-OES (Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem). Tato metoda funguje na principu excitace valenčních elektronů vysokou teplotou plazmatu a sledování intenzity emitovaného (specifického) záření [48].

2.7.2 Hmotnostně spektrometrická metoda

ICP-MS je metoda založena na principu měření přesné hmotnosti ionizovaného analytu. K ionizování analytu slouží indukčně vázané plazma (stejně jako v kapitole 2.7.1.). Kladně nabitý iont je pak směřován do kvadrupólového analyzátoru, kde je díky vkládání střídavého napětí na vodivé tyče indukováno elektrické pole. Díky tomu je tato metoda velmi specifická, protože můžeme zvolit úzkou oblast hmotností pro iont/y, které chceme stanovit [48].

2.7.3 Elektrochemické metody

Voltametrie je metoda založená na principu, kdy dochází vlivem přítomnosti či změně koncentrace analytu ke změně elektrického potenciálu, jež je vkládán mezi elektrodu pracovní

a referentní. Tato metoda je velmi citlivá, avšak pro stanovení platinových kovů ne příliš vhodná, neboť součástí přístroje je také elektroda pomocná, sloužící k přesnému změření změny potenciálu. Tato elektroda bývá velmi často tvořena platinovou tyčinkou, což má za následek výrazný šum signálu. Tuto platinovou elektrodu lze nahradit pomocnou uhlíkovou elektrodou a pak lze dosáhnout velmi nízkých mezí detekce. Nevýhodou této metody však je rušivý vliv matrice rozložených vzorků [48].

2.7.4 Absorpční metody

Poslední metody jsou metody absorpční. Vzhledem k tomu, že je tato práce zaměřena na stanovení platinových kovů právě touto metodou, budu se jí zabývat podrobněji v následující kapitole. Tato metoda je velmi citlivá a spolu s ICP-MS je nejvhodnější pro stanovení těchto kovů [48].

2.8 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie je spektrální metoda, která je založena na interakci elektromagnetického záření (fotonu) s elektrony v elektronovém obalu atomu. Fotony v této spektrální metodě mívají vlnovou délku od 200 do 760 nm.

Foton o předem dané vlnové délce (energii) interaguje s elektronem a předá mu část energie. Vzhledem k zvýšené energii elektronu dojde k jeho excitaci do vyšší energetické hladiny. Následuje relaxace a následná deexcitace elektronu (sestup zpět do nižší energetické hladiny). Při sestupu zpět na původní hladinu dochází k uvolnění energie v podobě fotonu či tepelného záření. Energie spotřebovaná k emisi tepelného záření má za následek snížení intenzity signálu.

Rozdíl mezi počáteční intenzitou a intenzitou emitovaného záření neboli absorbance je popisován Lambert-Beerovým zákonem [48], [49], [50], [51].

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-\kappa \cdot N \cdot l}$$

Pro výpočet absorpce pak platí upravená forma a to:

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = 0,434 \cdot \kappa \cdot N \cdot l$$

A je absorbance, Φ_0 původní tok záření, Φ tok záření zmenšený absorpcí, κ je atomový absorpční koeficient, N počet atomů v daném objemu a l tloušťka absorpční vrstvy.

2.8.1 Zdroj záření

Mezi v současnosti nejrozšířenější zdroj záření patří výbojka s dutou katodou. Dalšími zdroji jsou kontinuální zdroje či bezelektrodové výbojky [48], [49], [51].

2.8.1.1 Výbojka s dutou katodou

Ta funguje na jednoduchém principu, kdy je mezi anodu a katodu vkládané vysoké napětí. Díky tomu vzniká doutnavý výboj, jenž ionizuje vzácný plyn. Kationty plynu jsou následně přitahovány k povrchu duté katody.

Výbojka je dutá tyčinka, která je obvykle vyrobena z jednoho či více kovů (stanovovaného/ných). Po dopadu ionizovaného plynu dojde k předání kinetické energie a tím k excitaci elektronu kovu.

Po následné deexcitaci dochází k emitování charakteristického záření, jež je specifické pro každý kov [48], [49], [51].

2.8.1.2 Kontinuální zdroje

V současné době začínají být kontinuální zdroje velmi populární skupinou zdrojů záření. Fungují na principu emise celého UV-VIS spektra. Toto záření prochází vzorkem a následně je díky monochromátoru s vysokým rozlišením stanovena absorpce záření [48], [49], [51].

2.8.1.3 Bezelektrodové výbojky

Bezelektrodové výbojky pracují na principu velmi podobném výbojkám s dutou katodou. I zde je součástí zdroje stanovovaný kov. Ten je nejčastěji přítomen v podobě snadno těkavé soli (chlorid olovnatý – $PbCl_2$). Tyto sloučeniny jsou umístěny v nízkotlaké křemenné trubičce či baňce, jež je ovinuta cívkou.

Vkládáním napětí na cívku dochází k indukci elektromagnetického pole. Díky tomu dojde k rozložení soli, excitaci elektronu a následné emitaci charakteristického záření [48], [49], [51].

2.8.2 Atomizátor

Aby atomy mohly absorbovat záření, je zapotřebí, aby byly atomizované v plynném stavu. Toho je dosahováno zvýšenou teplotou prostředí. Díky teplotě jsou narušeny chemické (kovalentní či kovové) vazby a dochází ke vzniku volných atomů [48], [49], [51].

2.8.2.1 Plamenový atomizátor

Nejjednodušším typem atomizátoru je plamenový atomizátor. Ten funguje na principu, kdy je roztok se stanovovanou látkou nasáván a jako aerosol je vstřikován do plamene. Ten je tvořen palivem a oxidovadlem (propan-butan/vzduch, acetylen/kyslík...). Kromě teploty můžeme jednotlivým poměrem složek plamene regulovat, zda bude mít plamen oxidační či redukční vlastnosti. Například se zvyšujícím se množstvím kyslíku se zvyšují oxidační vlastnosti plamene. Velkou výhodou tohoto atomizátoru je jeho jednoduchost, na druhou stranu nevýhodou je jeho velikost a velká spotřeba vzorku [48], [49], [51].

Složení plamene má vliv na jeho teplotu a tím i schopnost atomizace jednotlivých atomů.

Tabulka 12. - Teploty plamenů v plamenovém atomizátoru AAS

| Maximální teplota [°C] | Palivo | Oxidovadlo |
|------------------------|----------|------------------|
| 1900 | Propan | Vzduch |
| 2300 | Acetylen | Vzduch |
| 2600 | Vodík | Kyslík |
| 3000 | Acetylen | N ₂ O |
| 3300 | Acetylen | Kyslík |

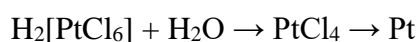
2.8.2.2 Elektrotermický atomizátor

Na rozdíl od plamenového atomizátoru je výhodou elektrotermického atomizátoru možnost použití velmi malého objemu vzorku (mikrolitry). Vzorek je nanesen do malé grafitové kyvety o velikosti 20-50 mm, jež je uložena uvnitř elektromagnetické pece. V peci je udržována inertní argonová atmosféra.

Po nanesení vzorku dojde nejprve k sušení. Během této části dochází k zahřátí právě na takovou teplotu, při které dochází k odpaření rozpouštědla, ne však ještě vzorku.

Během druhé části dochází k odpaření samotného vzorku do plynného stavu.

Třetí fází je pak fáze atomizace, kdy vlivem vysoké teploty dochází ke štěpení kovalentních vazeb v plynných molekulách vzorku.



Poslední, čtvrtá, fáze slouží k vyčištění kyvety. To je dosaženo zvýšením teploty nad hranici 3000 °C a zvýšením průtoku argonu [48], [49], [51].

2.8.3 Monochromátor

Monochromátor je prvek přístroje, který za pomoci nastavitelných zrcadel, čoček a mřížek slouží k přeměně záření polychromatického (záření obsahující všechny vlnové délky fotonu z daného rozmezí) na monochromatické záření o přesně definované vlnové délce. Díky tomu je možné, aby na detektor dopadalo záření o přesné vlnové délce (energii) a tím bylo možné přesné měření signálu. Nejpoužívanějším monochromátorem je monochromátor s uspořádáním Czerny – Turner [48], [49], [51].

2.8.4 Detektor

Detektor je poslední částí spektrometru. Nejčastějšími jsou fotonásobič s fotokatodou anebo fotodiody [48], [49], [51].

2.8.4.1 Fotonásobič

Fotonásobič je zařízení složené z fotokatody, dynod a anody. Po dopadu fotonu je z katody vyražen elektron, který je urychlen k dynodě. Díky urychlení elektronu dojde po jeho dopadu na dynodu k vyražení většího počtu elektronů, než byl jejich původní počet (alespoň dvojnásobek). Tím dochází k zesílení primárního signálu [48], [49], [51].

2.8.4.2 Fotodioda

Fotodioda je polovodič, jenž reaguje na dopadající záření. Po dopadu dojde ke zvýšení průchodu elektrického proudu a tím ke změně intenzity signálu. V současné době je velmi často využíváno takzvané diodové pole, kde je 1024 fotodiod, které jsou schopné snímat polychromatické, respektive monochromatické záření (na každou diodu dopadá záření o jedné vlnové délce – avšak pro 1024 vlnových délek zároveň) [48], [49], [51].

2.8.5 Zeemanova korekce pozadí

V případě reálných vzorků je velká pravděpodobnost, že součástí roztoku, kromě analytu, jsou také nechtěné sloučeniny či nechtěné kontaminanty. Tyto kontaminanty se mohou dostávat do stanovovaných roztoků během celého procesu předúpravy vzorku, ať už vzluhováním ze skla (v případě sodných, draselných či hlinitých iontů), elucí monomerů po extrakci tuhou fází (viz. kapitola 2.6) či dopadem prachových částí ze vzduchu, například během odpařování.

Všechny tyto kontaminanty během stanovení způsobují, že je jejich povrchem či molekulovými vazbami absorbované či odražené určité množství specifického záření. To způsobuje takzvanou pozitivní chybu absorpce. Odstranění této chyby je možné za použití Zeemanova efektu.

Ten spočívá na principu, kdy je záření, ať už primární (z duté katody) či sekundární (po průchodu analytu), polarizováno.

V případě primárního záření, je za zdroj záření umístěn rotující polarizační hranol či dvojitý refrakční filtr. Díky tomu dochází k polarizaci záření. Dalším způsobem je umístění elektromagnetu přímo na zdroj záření (výbojku s dutou katodou)

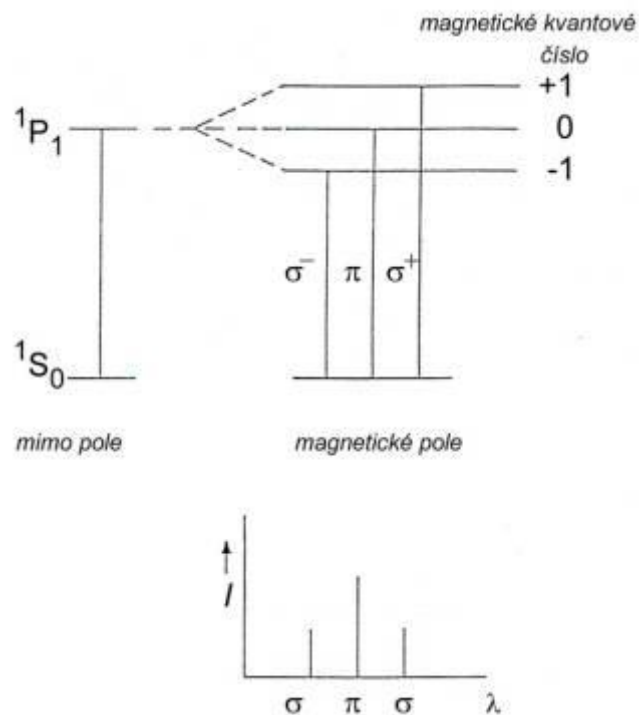
Co se týče sekundárního záření, zde je využíváno jevu, kdy vlivem dostatečně silného magnetického pole dochází ke štěpení energetických hladin atomu. Díky tomu při deexcitaci záření dochází ke vzniku polarizovaného záření. Elektromagnet indukující magnetické pole bývá součástí elektrotermického atomizátoru [52], [51].

Nejčastěji bývá využíváno sestavení s magnetickým polem působícím na atomizátor.

V případě, že na atomizátor nepůsobí magnetické pole, je měřena absorpce způsobená přechodem (na obrázku níže) $S_0 \rightarrow P_1$. Signál naměřený při tomto přechodu obsahuje i chybný signál nebo signál pozadí.

V případě, že na analyt působíme magnetickým polem, dojde ke štěpení jeho energetických hladin. Zde hladina π odpovídá spektrální čáře námi stanovovaného prvku a je polarizována ve

směru magnetického pole. Na druhou stranu hladiny σ^- a σ^+ jsou posunuty o $\pm \Delta\lambda$ a polarizovány kolmo. Absorbance záření z hladin σ odpovídá absorbanci pozadí. Odečtením hodnot absorbance celkového a polarizovaného záření jsme schopni určit absorbanci samotného analytu [52], [51].



Obrázek 8. - Zeemanův efekt [53]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro výběr vzorkovacích míst bylo základním kritériem nalezení dopravně nejfrekventovanějších mostů křižujících řeku Svratku na území města Brna. Na vytipovaných místech často dochází k tvorbě kolon, ve kterých auta často několik minut stojí a několikrát se na tomto krátkém úseku rozjíždějí. Tím, jak již bylo zmíněno výše, dochází k největšímu uvolňování platinových kovů, které jsou součástí výfukových emisí. Po odběru vzorku v okolí těchto mostů následovala jejich předúprava, jejich následná úprava, stanovení platiny, palladia a rhodia a následné vyhodnocení.

Tabulka níže zobrazuje intenzitu dopravy v ulicích, na kterých se dané mosty nacházejí, či na ně navazují.

Tabulka 13. - Hustota dopravy ve vybraných lokalitách města Brna [54]

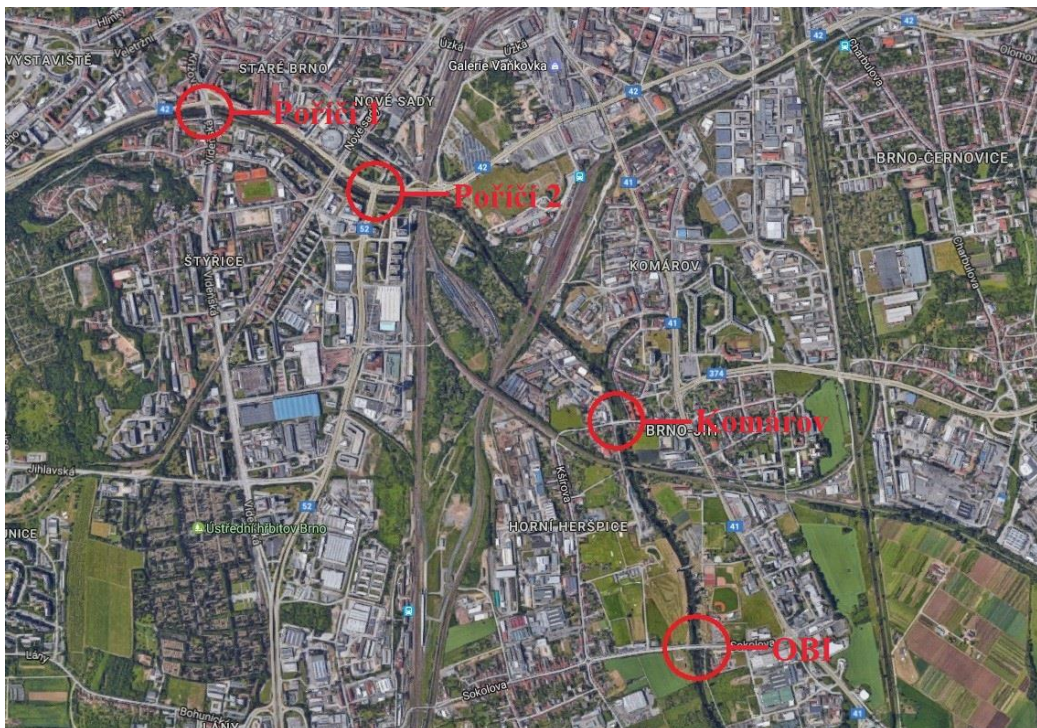
| Most | Počet aut za den |
|--|-------------------------|
| Ulice Kníničská (ZOO) | 16 472 |
| Ulice Kníničská (Jundrov) | 19 772 |
| Ulice Žabovřeská (Anthropos) | 29 848 |
| Ulice Poříčí (Poříčí 1 a 2) | 13 706 |
| Ulice Heršpická (Poříčí 2) | 30 252 |
| Ulice Hněvkovského (Komárov) | 25 488 |
| Ulice Sokolova (OBI) | 13 492 |
| Dálnice D1 mezi exitem 194 a 196 (Avion) | 50 474 |

3.1 Odběry vzorků

Odběr vzorků probíhal u osmi mostů označených na obrázcích níže: most v městské části Brno-Bystrc, most v městské části Brno-Jundrov, most v městské části Brno-Pisárky (jednalo se o most v blízkosti úpravny vod, ne nájezd do Pisáreckého tunelu), dva mosty v městské části Brno-Střed (mosty kolmé na ulici Poříčí), most v městské části Brno-Komárov a dva mosty v městské části Brno-Jih. Vzorkům byly uděleny pracovní názvy ZOO, Jundrov, Anthropos, Poříčí 1, Poříčí 2, Komárov, OBI a Avion (viz. Tabulka 13, 14 a 15 a Obrázky 9, 10 a 11 Obrázky 14-28 v příloze).



Obrázek 9.- Místa pro odběr vzorků 1 [55]



Obrázek 10. - Místa pro odběr vzorků 2 [55]



Obrázek 11. - Místa pro odběr vzorků 3 [55]

Vzorky byly (až na tři výjimky) odebírány vždy na levé a pravé straně koryta, bráno ve směru toku řeky. Těmito třemi výjimky byly vzorkované oblasti Komárov, OBI a Avion. V těchto třech lokalitách byly vzorky odebírány pouze na levé straně koryta vzhledem k tomu, že se v těchto lokalitách již nenachází žádná pozemní komunikace podél říčního koryta. V oblasti Avion proběhl odběr pouze dvou vzorků z důvodů špatné dostupnosti břehu řeky.

Samotný odběr probíhal vždy přímo pod mostem, následně 50 metrů a 100 metrů od mostu. Hloubka odběru byla v rozmezí 25-110 cm přibližně 150-300 cm od břehu řeky, a to z důvodu strmého profilu koryta, jež má v některých místech hloubku až 3 metry. Jelikož je řeka téměř po celé délce lemována silnicí právě po levé straně koryta, lze předpokládat, že bude koncentrace alespoň lehce vyšší v sedimentu nacházejícím se na levé straně řeky (viz Obrázky 14-28 v příloze).

Tabulka 14. - Tabulka GPS souřadnic odběrových míst 1 [55]

| GPS | Vzdálenost od mostu [metry] | | |
|----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | 0 | 50 | 100 |
| Komárov | 49°10'29.0"N 16°37'07.6"E | 49°10'27.2"N 16°37'08.1"E | 49°10'24.9"N 16°37'08.6"E |
| OBI | 49°09'58.8"N 16°37'23.3"E | 49°09'56.5"N 16°37'23.6"E | 49°09'54.6"N 16°37'23.9"E |
| | 0 | 75 | |
| Avion | 49°09'32.7"N 16°37'31.8"E | 49°09'30.1"N 16°37'31.4"E | - |

Tabulka 15.-Tabulka GPS souřadnic odběrových míst 2 [55]

| GPS Lokalita | Vzdálenost od mostu - pravá strana [metry] | | | Vzdálenost od mostu - levá strana [metry] | | |
|------------------|--|------------------------------|------------------------------|---|------------------------------|------------------------------|
| | 0 | 50 | 100 | 0 | 50 | 100 |
| ZOO | 49°13'33.5"N 16°32'02.3"E | 49°13'31.3"N 16°32'02.7"E | 49°13'30.2"N 16°32'02.6"E | 49°13'32.9"N 16°32'04.2"E | 49°13'31.6"N 16°32'04.4"E | 49°13'30.8"N 16°32'04.4"E |
| Jundrov | 49°12'35.0"N 16°33'25.9"E | 49°12'34.2"N 16°33'27.5"E | 49°12'33.6"N 16°33'29.0"E | 49°12'36.5"N 16°33'27.3"E | 49°12'35.8"N 16°33'28.8"E | 49°12'35.3"N 16°33'30.3"E |
| Škeble | - | 49°12'34.2"N 16°33'27.5"E | 49°12'33.6"N 16°33'29.0"E | - | - | 49°12'35.3"N 16°33'30.3"E |
| Anthropos | 49°11'36.5"N 16°34'02.5"E | 49°11'35.3"N 16°34'03.7"E | 49°11'33.9"N 16°34'04.3"E | 49°11'36.8"N 16°34'03.5"E | 49°11'35.4"N 16°34'04.5"E | 49°11'34.2"N 16°34'05.4"E |
| Poříčí 1 | 49°11'10.9"N 16°35'42.9"E | 49°11'10.8"N 16°35'45.6"E | 49°11'10.4"N 16°35'47.8"E | 49°11'11.9"N 16°35'43.0"E | 49°11'11.7"N 16°35'45.6"E | 49°11'11.2"N 16°35'47.8"E |
| Poříčí 2 | 49°10'59.2"N 16°36'16.6"E | 49°10'58.9"N 16°36'19.0"E | 49°10'58.8"N 16°36'21.7"E | 49°11'00.1"N 16°36'16.9"E | 49°10'60.0"N 16°36'19.1"E | 49°11'00.0"N 16°36'21.6"E |

Samotný odběr probíhal za pomoci lžíce. Snahou bylo, aby nedocházelo k přílišnému víření nejjemnějších částí sedimentu. V případě, že nebylo možné odebrat sediment přímo, například z důvodu vybetonované části koryta, spočíval odběr ve vyjmutí volných kamenů či uvolněných částí podloží a následném seškrabání velmi jemného sedimentu, jenž upěl na jemném řasovitém porostu.

Sediment byl vkládán do PE sáčků uzavíratelných plastovým zipem.

Tabulka 16. - Typy sedimentu vzorků 1

| Typ sedimentu Lokalita | Vzdálenost od mostu – pravá strana [metry] | | | Vzdálenost od mostu – levá strana [metry] | | |
|---------------------------|--|-------------|-------------|---|-------------|-------------|
| | 0 | 50 | 100 | 0 | 50 | 100 |
| ZOO | Jíl | Silt | Jíl | Jíl | Jíl + listí | Silt |
| Jundrov | Jíl | Silt | Jíl + listí | Jíl + listí | Silt | Jíl + listí |
| Anthropos | Písek | Hrubý písek | Písek | Jíl + kamení | Písek | Hrubý písek |
| Poříčí 1 | Organika (tlející listí) | Písek | Písek | Silt + listí | Silt | Písek |
| Poříčí 2 | Písek | Písek | Písek | Písek | Písek | Písek |

Tabulka 17. - Typy sedimentu vzorků 2

| Typ sedimentu Lokalita | Vzdálenost od mostu [metry] | | |
|---------------------------|-----------------------------|-----------|-------|
| | 0 | 50 | 100 |
| Komárov | Písek | Písek | Písek |
| OBI | Jíl | Písek | Silt |
| | 0 | 75 | |
| Avion | Jíl + listí | Jíl | |

3.2 Úpravy vzorku

3.2.1 Úprava sedimentu

3.2.1.1 Sušení

Vzorky byly z polyetylenových sáčků kvantitativně převedeny do PP misek. Následně byly vzorky vysušeny na vzduchu za laboratorní teploty.

3.2.1.2 Navážka

Po usušení vzorků bylo, vždy dle typu sedimentu, odebráno 20 gramů na navážku. V případě jílovitého či siltového sedimentu byla odebrána svrchní, nejjemnější vrstva sušiny. U pískových sedimentů byly odebrány nejdříve největší kameny a poté postupným vytřepáváním odebírán jemný sediment ze spodní části sušiny.

Navážka probíhala na čtyřmístných analytických vahách Scaltec SPB 32.

Metoda kvartace nebyla v tomto případě používána vzhledem k malému množství vzorkovaného sedimentu.

3.2.2 Úprava škeblí

Součástí odběru vzorků byl také odběr již prázdných schránek škeblí říčních. Ty byly nejdříve za pomoci skleněné tyčinky zbaveny hrubých nečistot a poté omyty destilovanou vodou.

Po zvážení byly pomocí posuvného měřítka změřeny rozměry škeble.

3.3 Rozklad a měření

3.3.1 Rozklad vzorku

Po navážení byl vzorek kvantitativně převeden do Erlenmeyerovy baňky o objemu 250ml. Následně bylo přidáno 15 cm³ koncentrované kyseliny dusičné. Baňka byla následně přesunuta na třepací podložku a byla zakryta hodinovým sklíčkem, aby nedocházelo k úniku oxidů dusíku. Vytřepávání probíhalo 12 hodin přes noc.

Následující den bylo přidáno 60 cm³ koncentrované kyseliny dusičné. Baňka se směsí byla položena na topné těleso a opatřena zpětným chladičem.

Směs byla následně vařena 120 minut. Po uplynutí doby byla směs vychlazena a přefiltrována do odměrné baňky.



Obrázek 12. - Kolona pro extrakci platinových kovů

3.3.2 Prekoncentrace platinových kovů

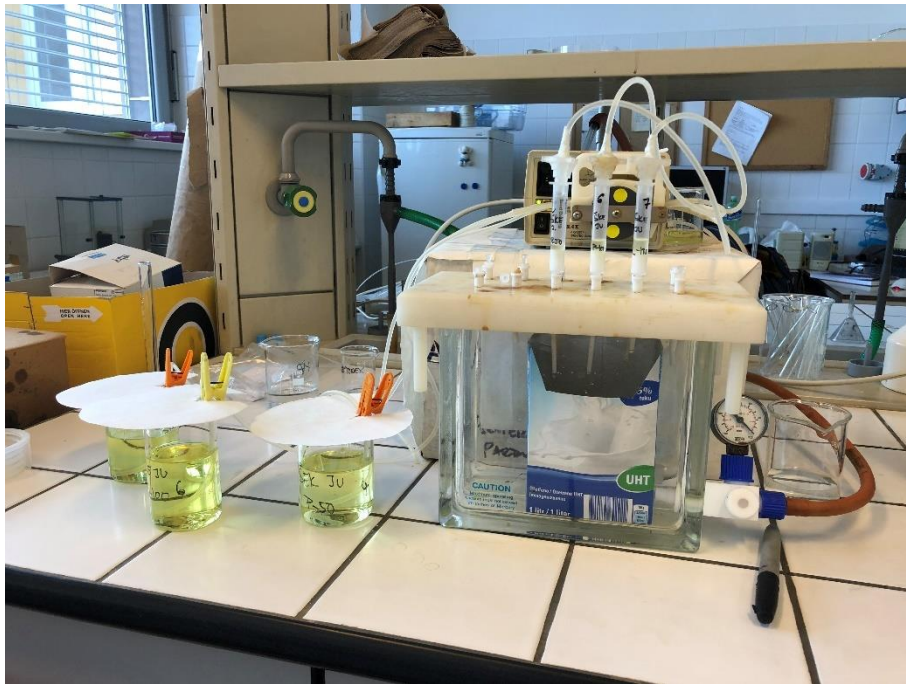
Při prekoncentraci bylo využito již dříve optimalizovaných sorpčních postupů, při kterých bylo dosahováno 100 % sorpce platiny i palladia současně při jednom sorpčním postupu [47], [56].

Pro prekoncentraci platinových kovů ze vzorku byla použita metoda SPE. Byly použity kolonky BondElut C18 s obsahem sorbentu 500mg. Následně byla průtokovou rychlostí $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ provedena kondicionace sorbentu pomocí 15ml roztoku $0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Septonexu, nanesení vzorku a následná eluce (viz. Tabulka 18).

Septonex neboli [1-(ethoxykarbonyl)pentadecyl] trimethylamonium bromid je kvartérní amoniový alifatický tenzid, vycházející z α -aminohexadecilové kyseliny. Tento tenzid má výborné komplexotvorné vlastnosti, zejména pro platinu a palladium. Vzhledem ke skutečnosti, že se platinové kovy v roztoku vyskytují pouze jako záporně nabitý chlorokomplex, má využití tohoto tenzidu výhodu v tom, že v koloně nezůstávají sorbované kovy, jež jsou v roztoku ve formě kationtů. Tím dochází k specifické prekoncentraci a zároveň efektivního odstranění potenciálních interferentů jako je železo, olovo či mangan.

Tabulka 18. - Postup a podmínky při SPE

| | |
|-----------------|--|
| Kondicionace | 10 ml bezvodého ethanolu |
| | 10 ml destilované vody |
| | 15 ml $0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Septonex |
| Nanesení vzorku | průtok $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ |
| Promytí vzorku | 10 ml destilované vody |
| Eluce | 10 ml acetonitrilu |



Obrázek 13. - Sorpční aparatura pro SPE

Eluát byl následně odpařen v teflonových miskách na objem přibližně 1 cm³. Odparek byl poté naředěn 0,1 mol/dm³ kyselinou chlorovodíkovou a převeden do odměrné baňky o objemu 10 cm³. Vzorek byl následně doplněn kyselinou po rysku.

3.3.3 Měření

Měření probíhalo na přístroji ET-AAS ZEE nit 60 (Firma – Analytik Jena AG) se Zeemanovou korekcí pozadí. Následující tabulky zobrazují podmínky pro měření na přístroji. Jako zdroj záření byly použity výbojky s dutou katodou (Firma – Heraeus pro palladium a Photron Lamps pro rhodium a platinu). Každé měření bylo zopakováno pětkrát.

Tabulka 19. - Teplotní program pro platinu (Graf 26 v příloze)

| | T [°C] | Rampa [°C·s ⁻¹] | Doba držení [s] | Čas [s] |
|-----------|--------|-----------------------------|-----------------|---------|
| Sušení | 90 | 5 | 20 | 34 |
| Sušení | 105 | 3 | 20 | 25 |
| Sušení | 110 | 2 | 10 | 12,5 |
| Pyrolýza | 1600 | 250 | 10 | 16 |
| Atomizace | 2300 | 1400 | 8 | 8,5 |
| Čištění | 2400 | 500 | 4 | 4,2 |

Tabulka 20. - Podmínky měření pro platinu

| | |
|-------------------------|----------|
| Vlnová délka měření | 265,9 nm |
| Šířka štěrbin detektoru | 0,2 nm |
| Objem nástřiku vzorku | 20 μm |

Tabulka 21. - Teplotní program pro rhodium (Graf 27 v příloze)

| | T [°C] | Rampa [°C·s ⁻¹] | Doba držení [s] | Čas [s] |
|-----------|--------|-----------------------------|-----------------|---------|
| Sušení | 90 | 5 | 20 | 34 |
| Sušení | 105 | 3 | 20 | 25 |
| Sušení | 110 | 2 | 10 | 13,4 |
| Pyrolýza | 950 | 250 | 10 | 16 |
| Atomizace | 2200 | 1400 | 8 | 6,9 |
| Čištění | 2400 | 500 | 4 | 4,4 |

Tabulka 22. - Podmínky měření pro rhodium

| | |
|-------------------------|----------|
| Vlnová délka měření | 343,5 nm |
| Šířka štěrbin detektoru | 0,2 nm |
| Objem nástřiku vzorku | 20 μm |

Tabulka 23. - Teplotní program pro palladium (Graf 28 v příloze)

| | T [°C] | Rampa [°C·s ⁻¹] | Doba držení [s] | Čas [s] |
|-----------|--------|-----------------------------|-----------------|---------|
| Sušení | 90 | 5 | 20 | 34 |
| Sušení | 105 | 3 | 20 | 25 |
| Sušení | 110 | 2 | 10 | 12,5 |
| Pyrolýza | 950 | 250 | 10 | 13,5 |
| Atomizace | 2200 | 1400 | 6 | 6,9 |
| Čištění | 2350 | 500 | 4 | 4,3 |

Tabulka 24. - Podmínky měření pro palladium

| | |
|-------------------------|----------|
| Vlnová délka měření | 247,6 nm |
| Šířka štěrbin detektoru | 0,2 nm |
| Objem nástřiku vzorku | 20 μm |

Před samotným měřením byla vždy naměřena desetibodová kalibrační funkce, složená z koncentračních bodů, které byly zvoleny tak, aby odpovídaly předpokládané koncentraci platinových kovů v sedimentech.

Pro měření byla používána grafitová kyveta s platformou.

Všechny kalibrační křivky byly sestaveny z koncentrační řady o koncentracích 25 až 250 μg·dm⁻³. Dle nich byly posléze určeny hodnoty meze stanovitelnosti (LOQ) a limitu detekce (LOD).

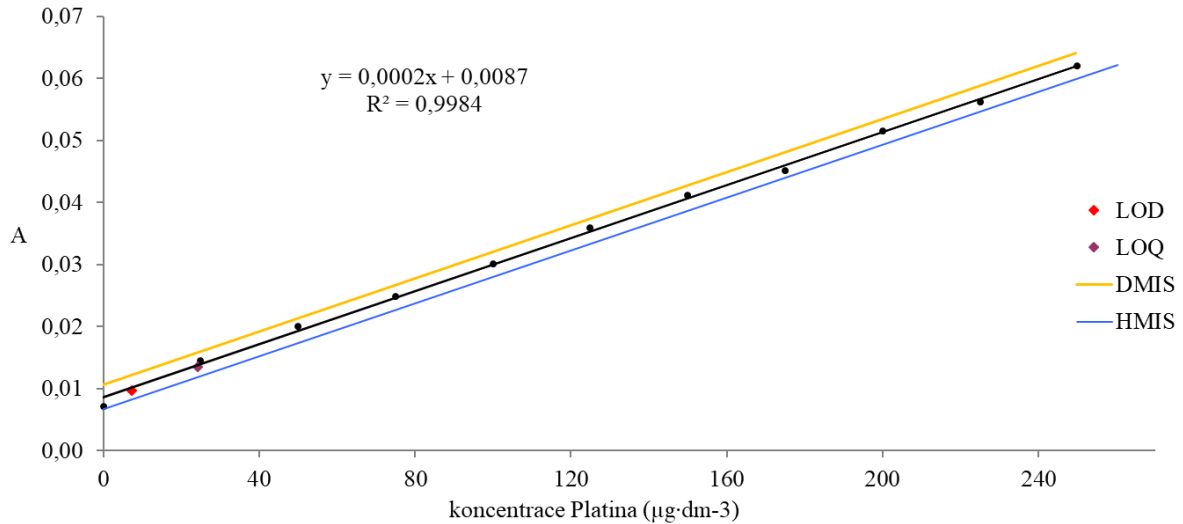
Limit stanovitelnosti je taková hodnota, jež určuje množství analytu, při kterém je přesnost stanovení taková, že dovoluje kvantitativní vyhodnocení.

$$LOQ = \frac{10 \cdot s_B}{S}$$

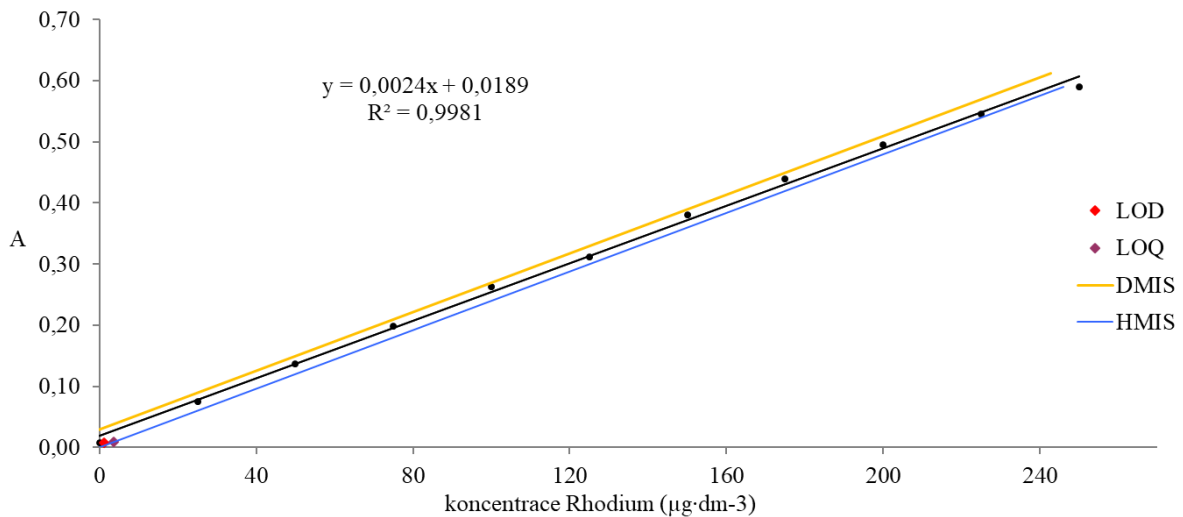
Limit detekce odpovídá koncentraci, pro kterou je analytický signál statisticky významně odlišný od šumu, přesněji třikrát.

$$LOD = \frac{3 \cdot s_B}{S}$$

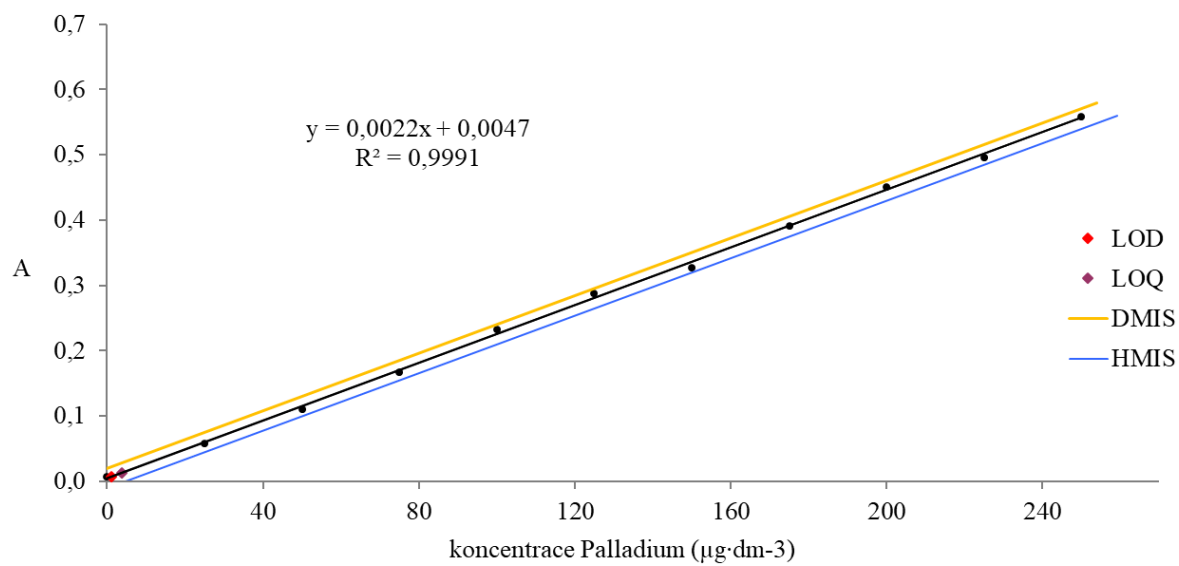
Dále byla vypočítána horní (HMIS) a dolní (DMIS) mez intervalu spolehlivosti. Tento interval vymezuje oblast grafu, při kterém ještě platí kalibrační funkce.



Graf 2. - Kalibrační funkce platiny



Graf 3. - Kalibrační funkce rhodia



Graf 4. - Kalibrační funkce palladia

Tabulka 25. - Hodnoty LOQ a LOD pro stanovované kovy

| | Platina | Rhodium | Palladium |
|--|---------|---------|-----------|
| LOD [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$] | 7,290 | 1,050 | 1,119 |
| LOQ [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$] | 24,298 | 3,501 | 3,730 |

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

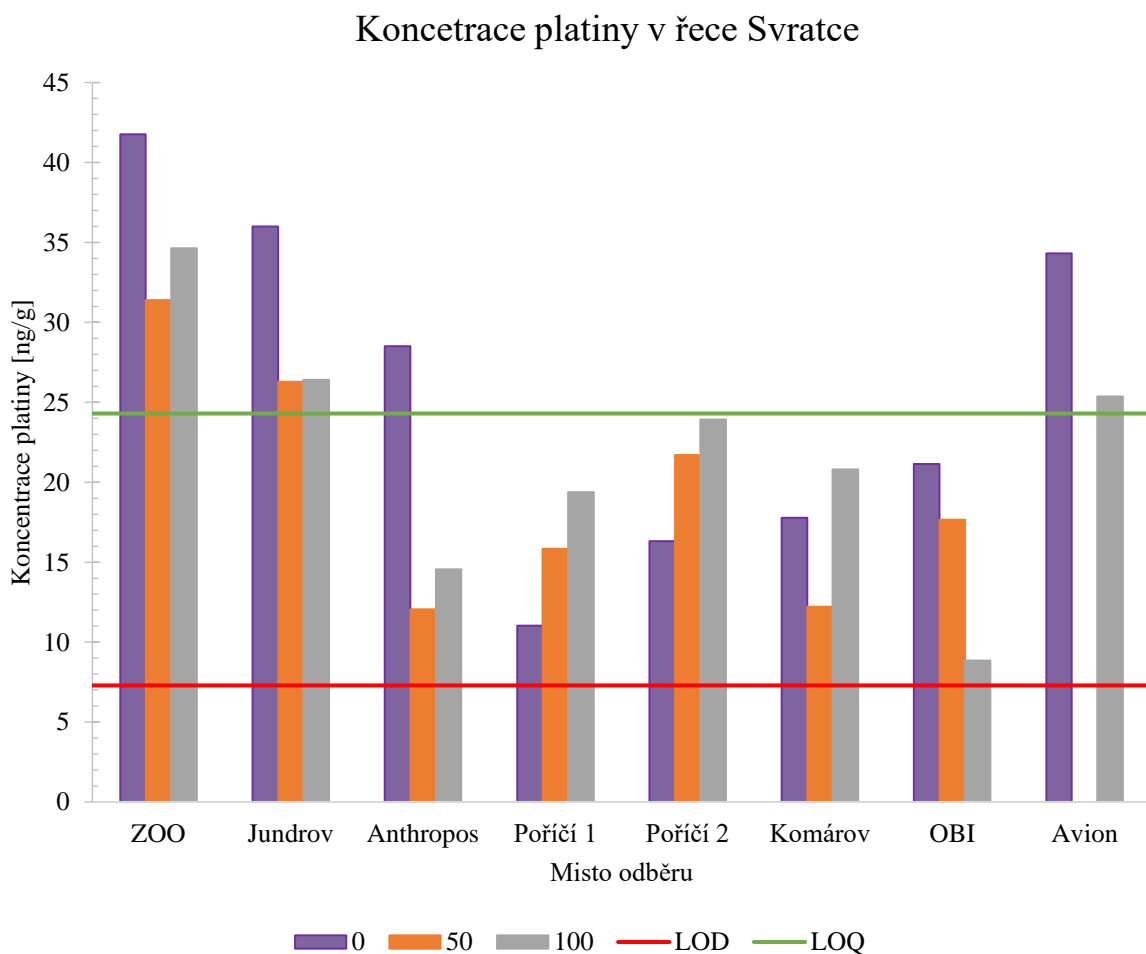
První z platinových kovů, který byl stanovován, byla platina. Na grafech níže můžeme vidět sumarizaci výsledků obsahu platiny v reálných vzorcích sedimentů, ale také jejich detailní přehled.

Druhým stanovovaným kovem bylo palladium.

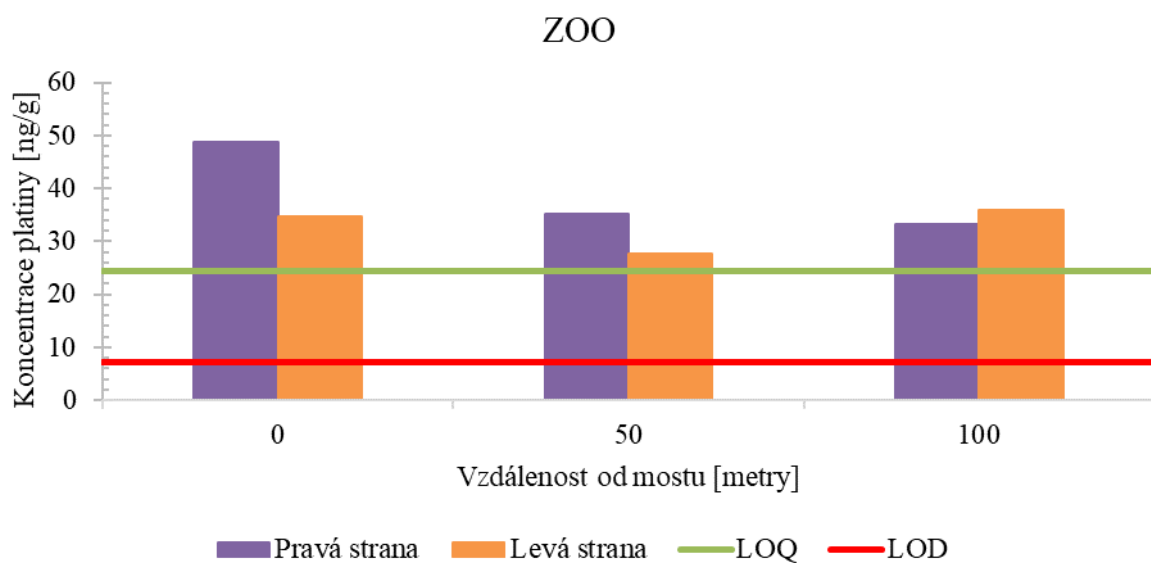
Při stanovení rhodia byly veškeré naměřené hodnoty pod úrovní limitu detekce. Hodnoty obsahu rhodia z takto získaných dat byly neprůkazné a z toho důvodu zde grafy pro tento kov nejsou uvedeny.

4.1 Měření koncentrace platiny

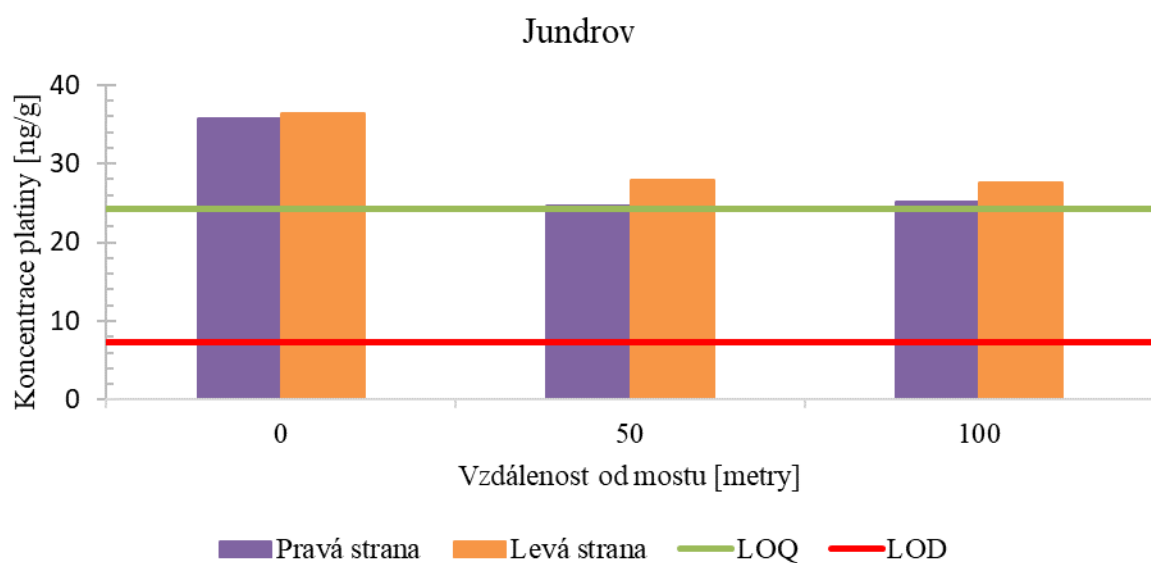
V Grafu 5 je uveden sumární přehled nalezených koncentrací platiny v sedimentech na vzorkovacích místech na území města Brna. Pro přehled jsou v grafech zaznamenány meze detekce a meze stanovitelnosti stanovené na přístroji ZEE nit 60. V Grafech 6-13 jsou pak uvedeny podrobné obsahy platiny v říčním sedimentu na jednotlivých vzorkovacích místech v konkrétních vzdálenostech od mostů, popřípadě zda se jednalo o odběry na levé či pravé straně toku.



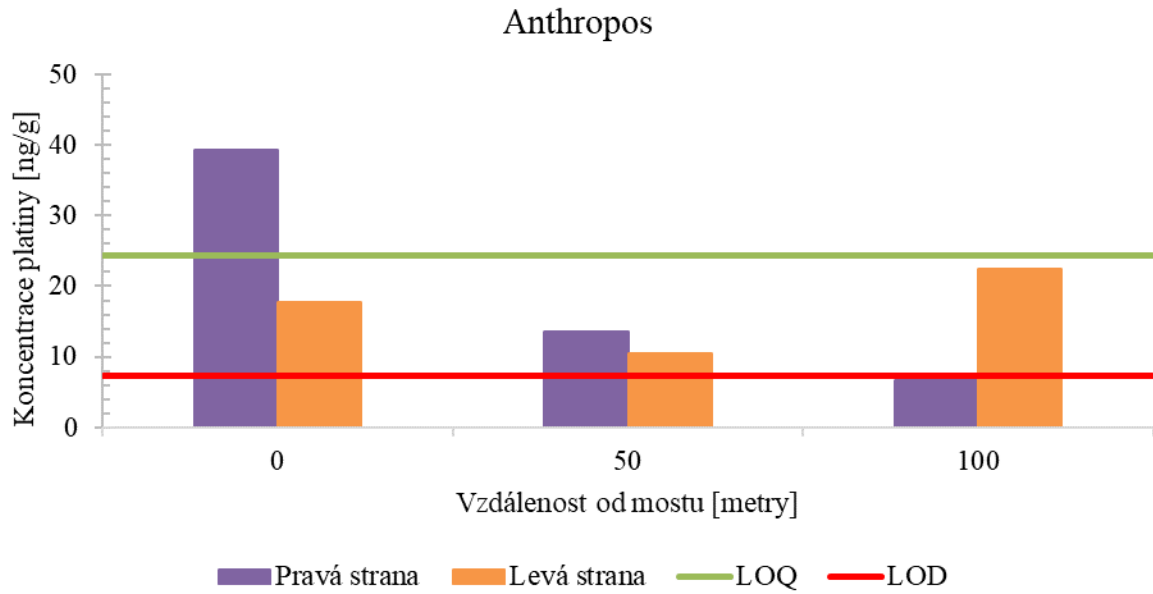
Graf 5. - Sumarizace koncentrace platiny v Brněnské části řeky Svatky



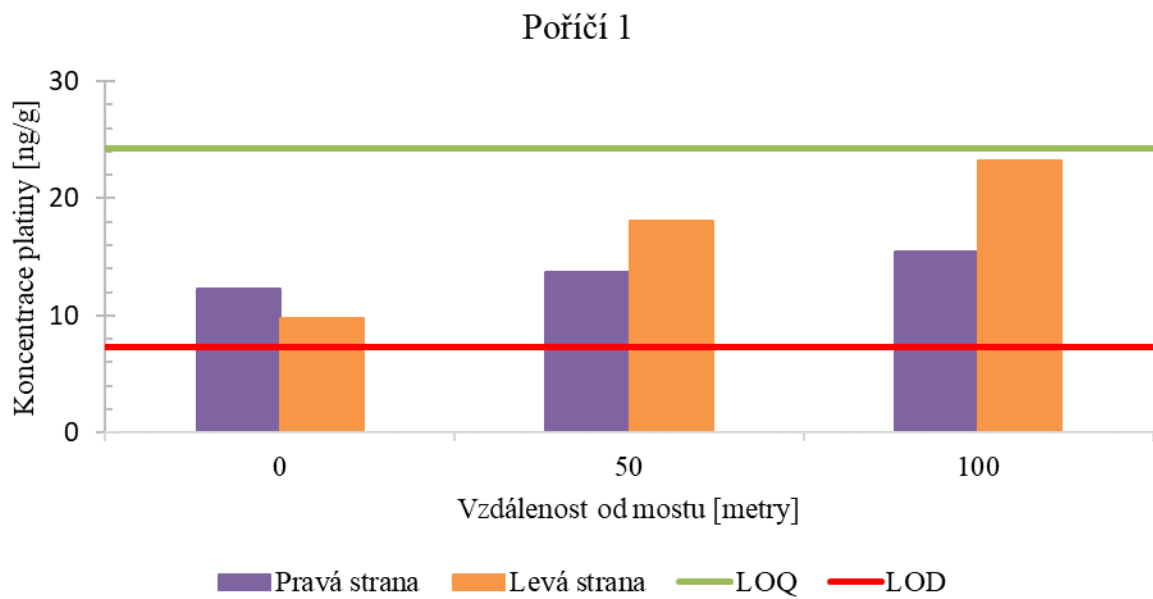
Graf 6. - Koncentrace platiny v oblasti ZOO



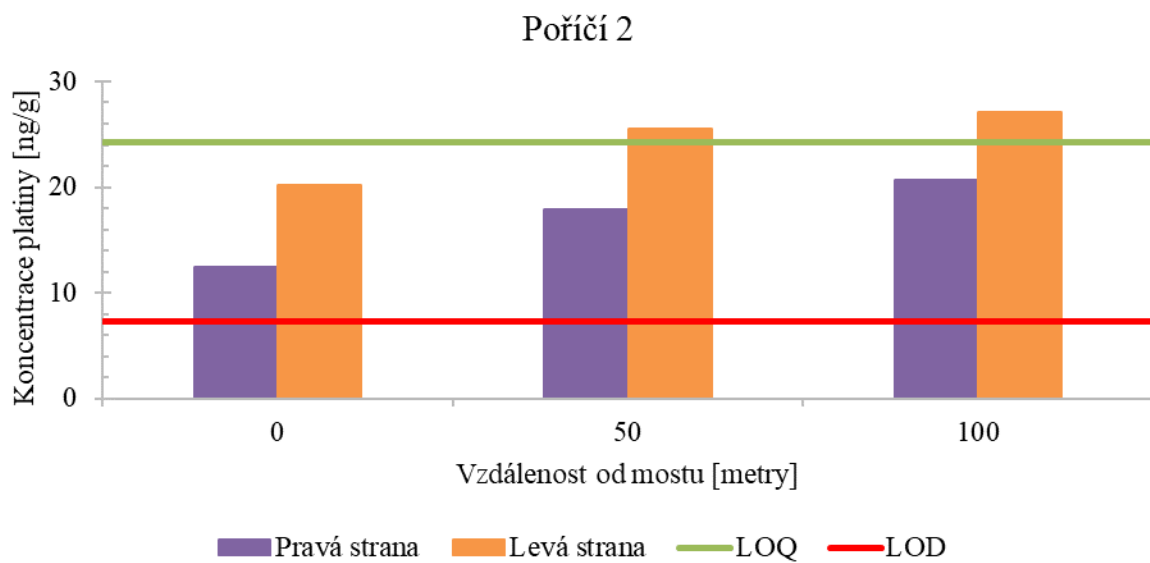
Graf 7. - Koncentrace platiny v oblasti Jundrov



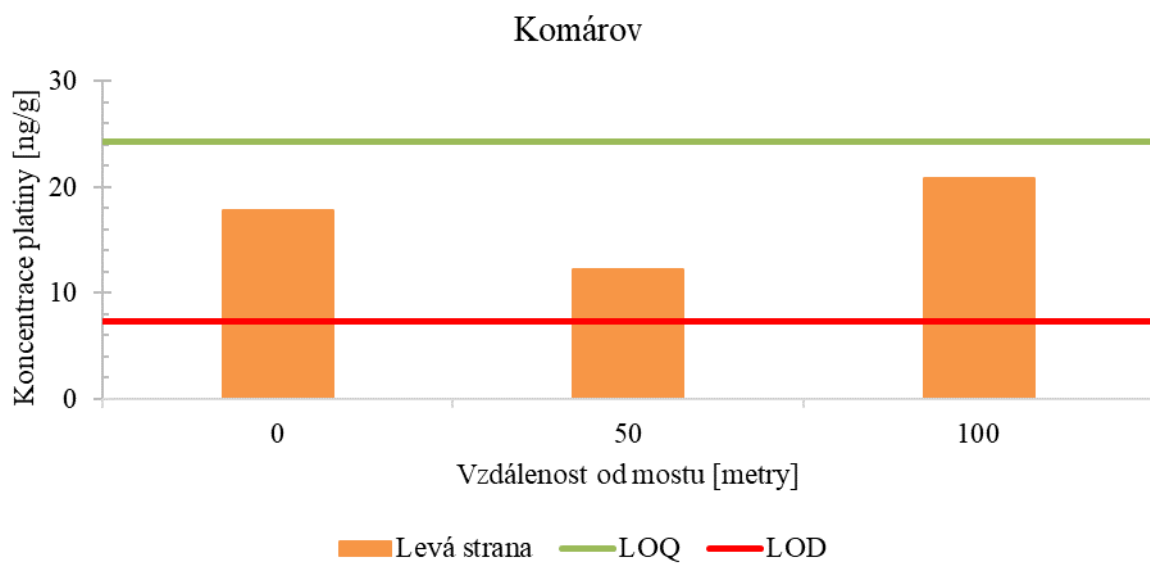
Graf 8. - Koncentrace platiny v oblasti Anthropos



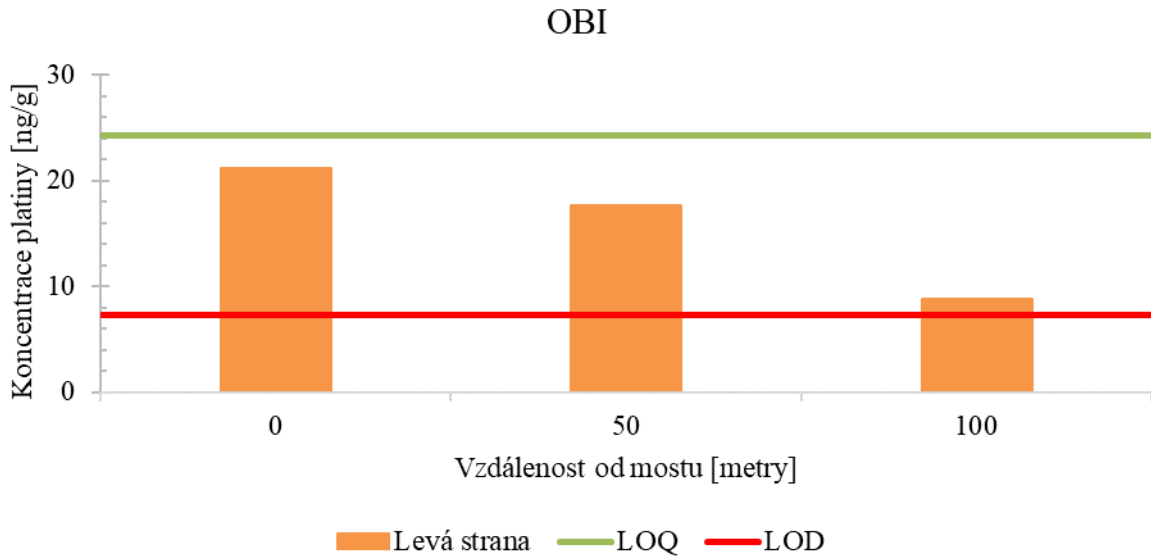
Graf 9. - Koncentrace platiny v oblasti Poříčí 1



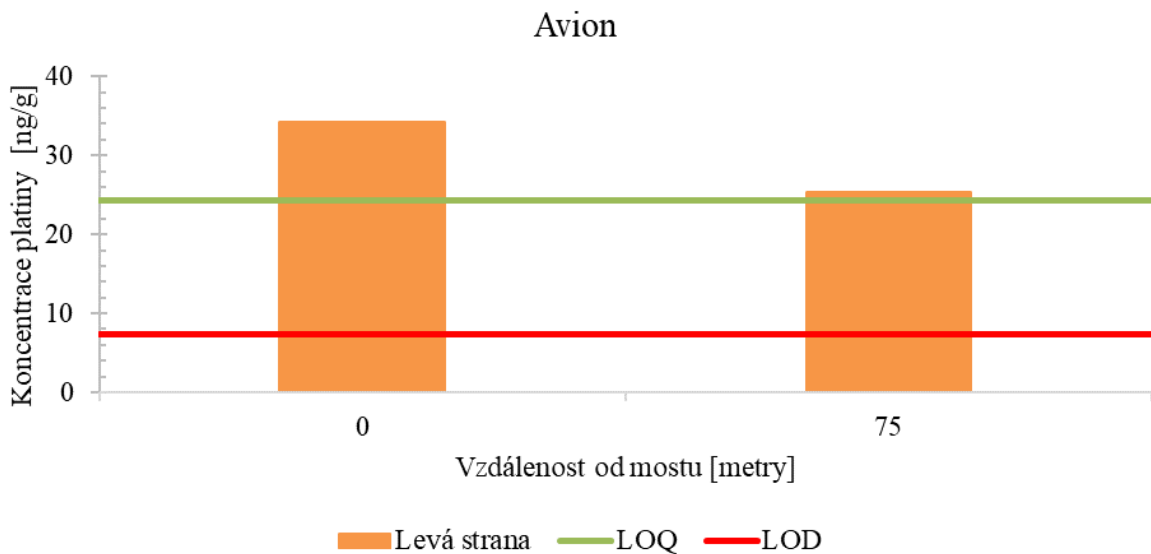
Graf 10. - Koncentrace platiny v oblasti Poříčí 2



Graf 11. - Koncentrace platiny v oblasti Komárov



Graf 12. - Koncentrace platiny v oblasti OBI

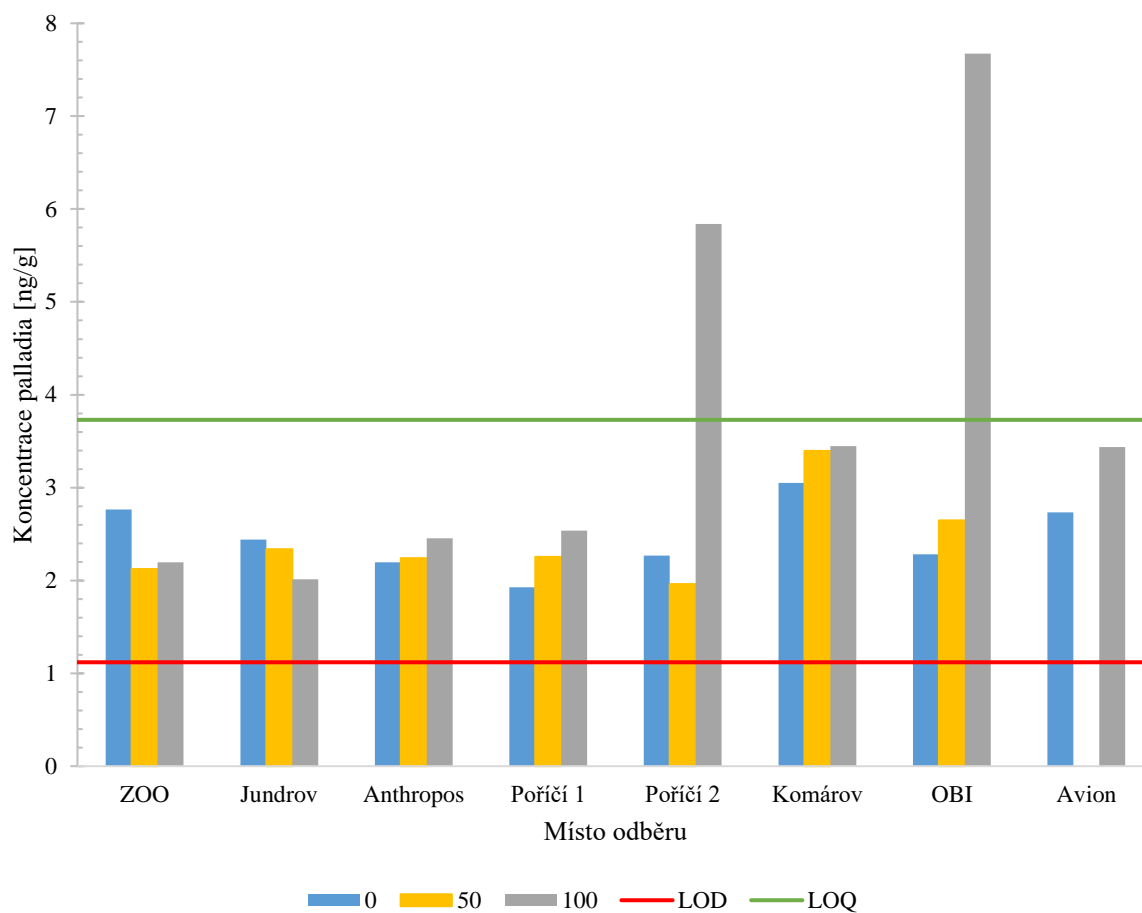


Graf 13. - Koncentrace platiny v oblasti Avion

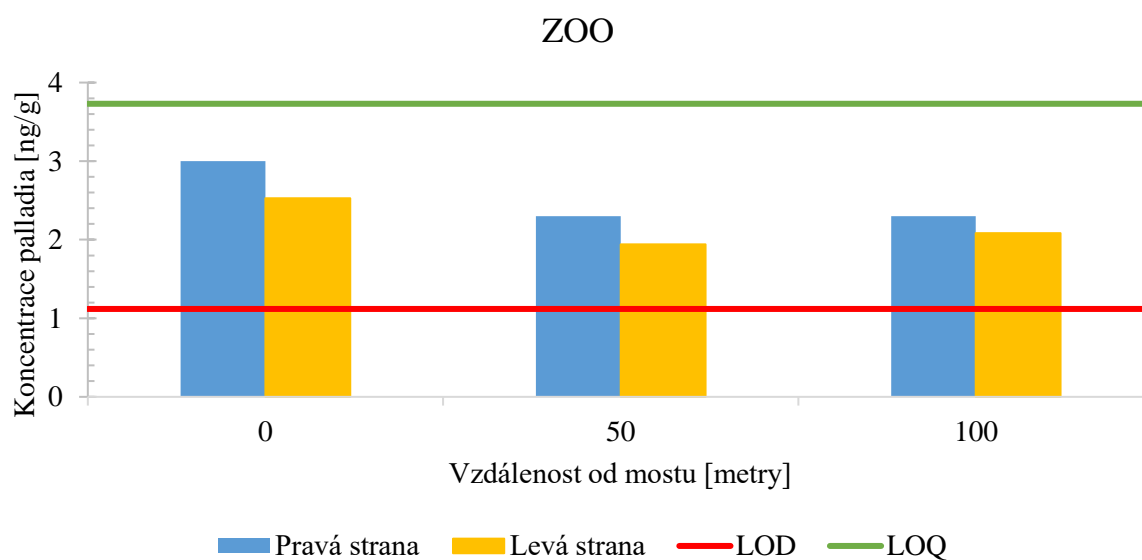
4.2 Měření koncentrace palladia

V Grafu 14 je opět uveden sumární přehled pro celkový přehled nalezených obsahů palladia v říčních sedimentech na jednotlivých vzorkovacích místech na území města Brna. Pro názornost jsou v grafech zaznamenány meze detekce a meze stanovitelnosti, stanovené na přístroji ZEE nit 60. V Grafech 15-22 jsou pak uvedeny podrobné obsahy palladia v říčních sedimentech na jednotlivých vzorkovacích místech, v konkrétních vzdálenostech od mostů přes řeku Svratku, popřípadě obsahy palladia v sedimentech na levé či pravé straně toku.

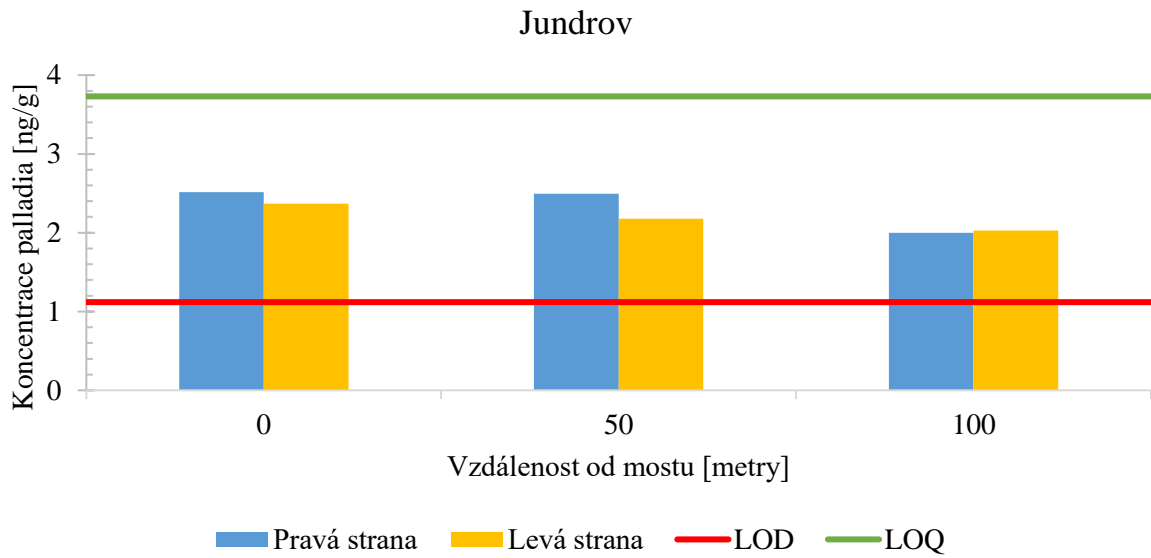
Koncentrace palladia v řece Svatce



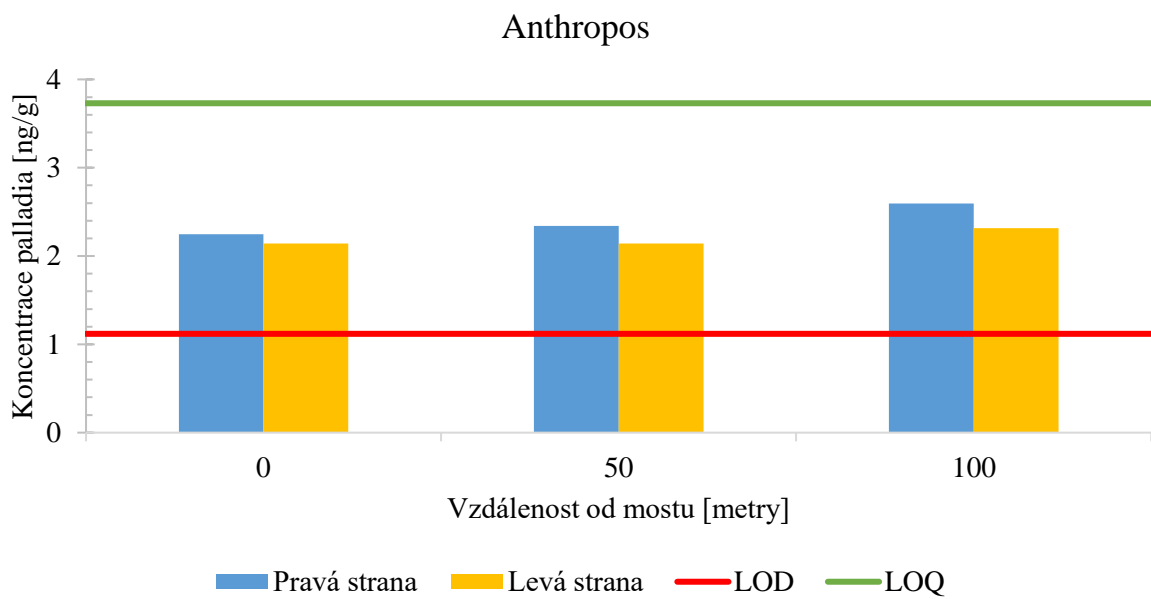
Graf 14. - Sumarizace koncentrace palladia v Brněnské části řeky Svatky



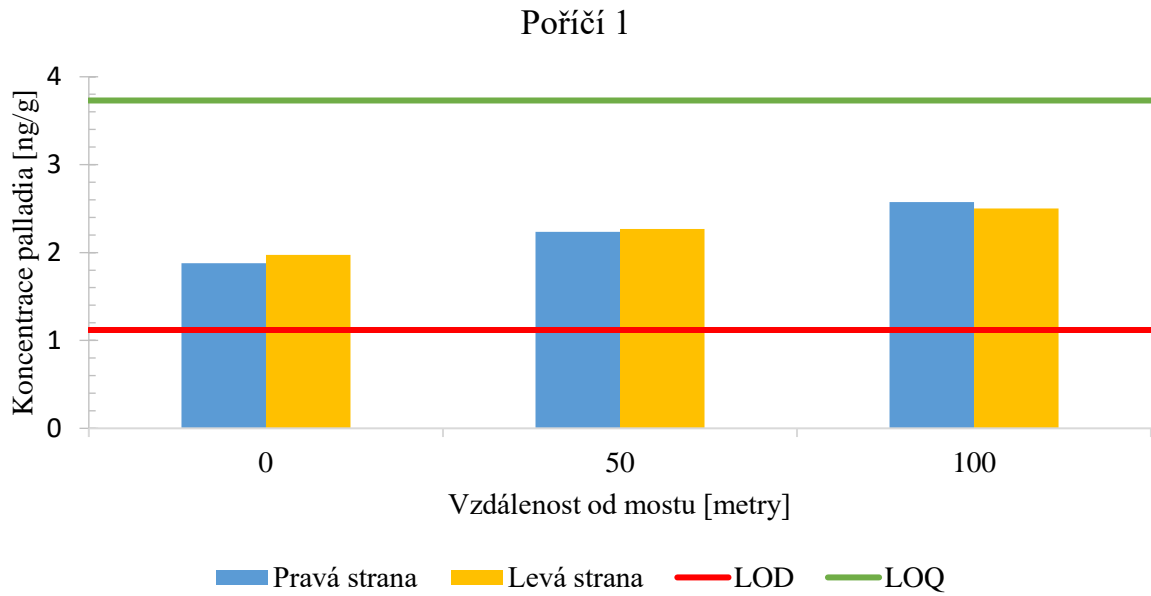
Graf 15. - Koncentrace palladia v oblasti ZOO



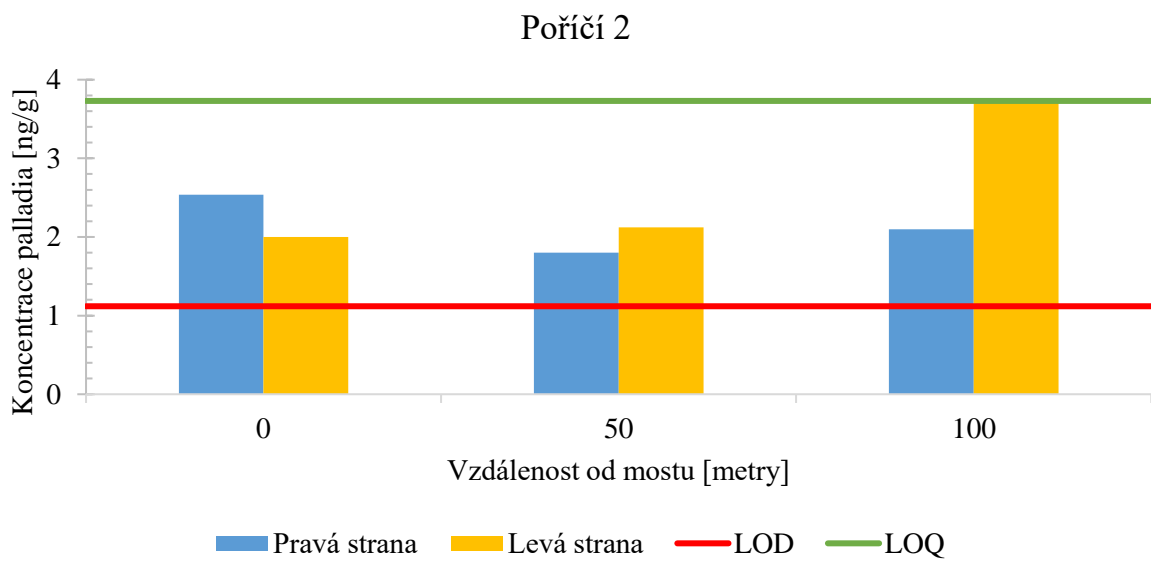
Graf 16. - Koncentrace palladia v oblasti Jundrov



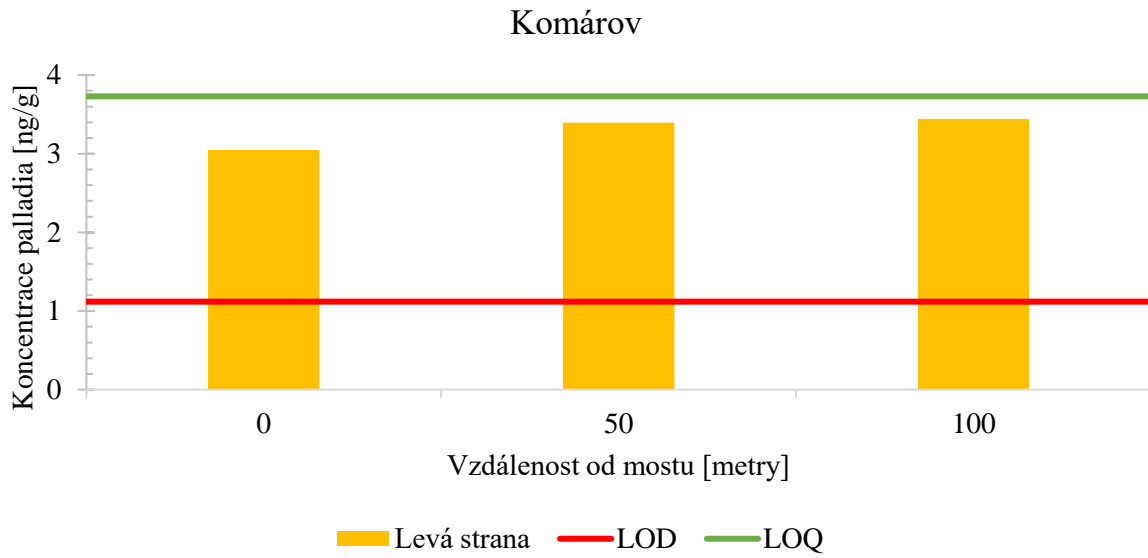
Graf 17. - Koncentrace palladia v oblasti Anthropos



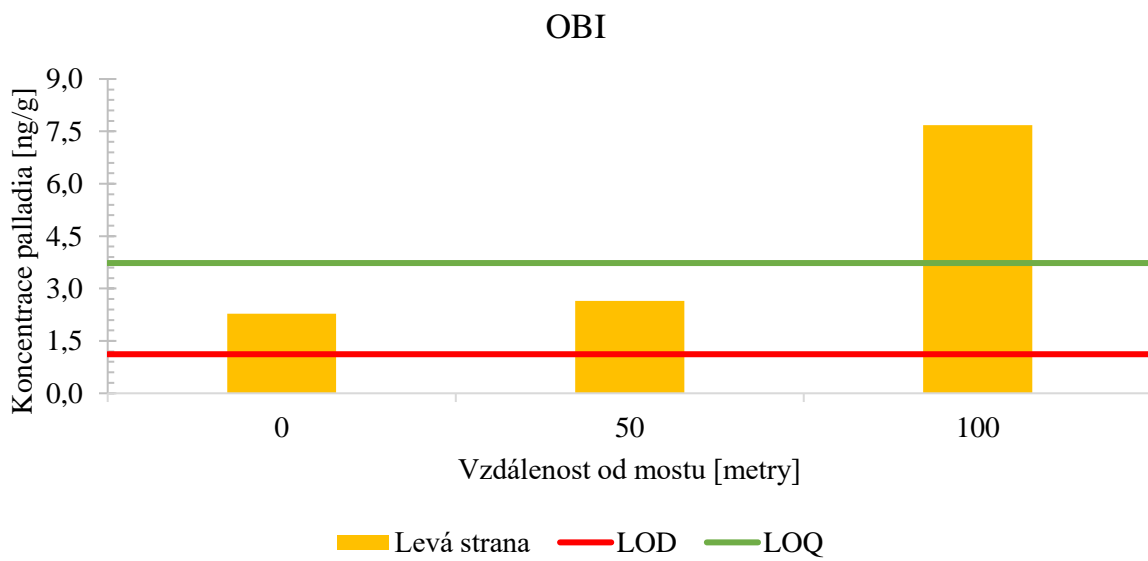
Graf 18. - Koncentrace palladia v oblasti Poříčí 1



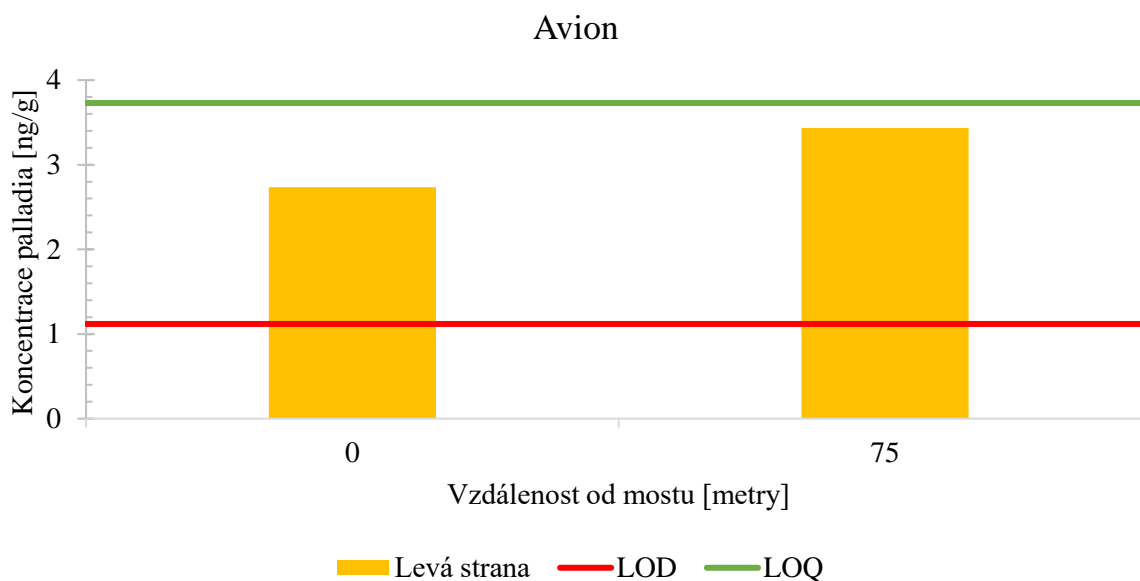
Graf 19. - Koncentrace palladia v oblasti Poříčí 2



Graf 20. - Koncentrace palladia v oblasti Komárov



Graf 21. - Koncentrace palladia v oblasti OBI



Graf 22. - Koncentrace palladia v oblasti Avion

4.3 Sumarizace výsledků

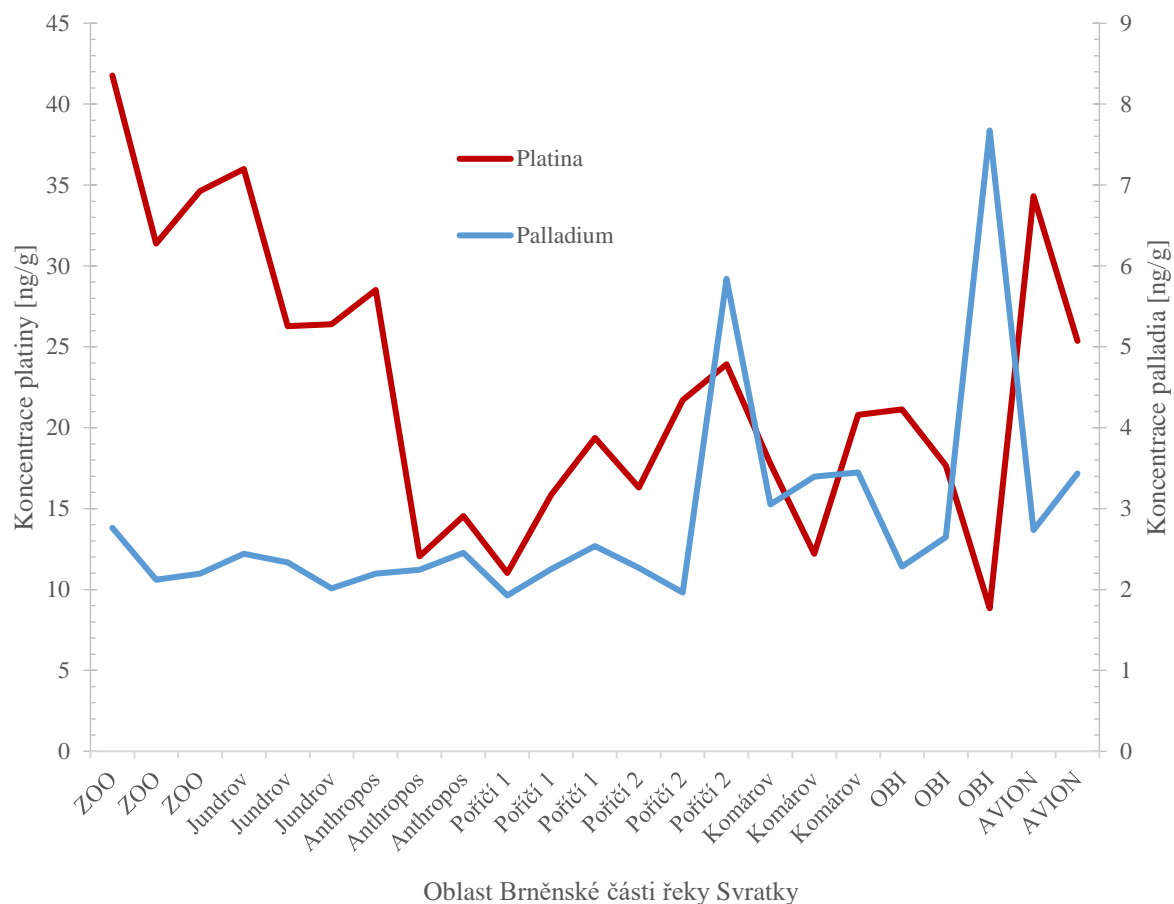
Na koncentračním profilu uvedeném níže v Grafu 23 můžeme vidět, že na rozdíl od palladia má platina na začátku měřeného úseku toku klesající tendenci a až ke konci úseku toku tendenci rostoucí. Tento profil je nejspíše způsoben zvyšujícím se pískovým podílem v sedimentu až k téměř výhradně pískovému (viz. Tabulka 16 a 17), který se ovšem od oblasti brněnské části Komárov stává opět spíše jílovitým.

Dalším z faktorů ovlivňující koncentrační nárůst/pokles může být průtok a tvar říčního koryta. Zatímco v oblasti ZOO a Jundrov je říční koryto hluboké až 3 metry, od odběrového místa Anthropos dochází k výraznému změlčení koryta. To má za následek zvýšení průtoku řeky a tím i zhoršení podmínek pro sedimentaci, neboť může docházet ke strhávání sedimentu vodním tokem.

Z výsledků vyplývá, že vliv složení říčního sedimentu je důležitý spíše u inertnější platiny. U palladia můžeme sledovat průběžný nárůst jeho koncentrace. To může být způsobeno jeho prokázanou větší reaktivitou, tím pádem schopností sorbovat se i na písčitéjší sedimenty a také jeho výraznou schopností bioakumulace (například do řas).

Na Grafu 23 také můžeme vidět dva skokové nárůsty koncentrace u palladia, které byly způsobeny odběrem z bodu, ve kterém byl průtok řeky velmi nízký, a tím docházelo k výraznější sedimentaci.

Koncentrační profil platiny a palladia



Graf 23. - Koncentrační profil platiny a palladia v brněnské oblasti řeky Svatky

Koncentrace platiny v říčním sedimentu se pohybuje v rozmezí 8,839 až 48,820 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. U palladia jsou těmito mezními hodnotami 1,800 a 7,674 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$.

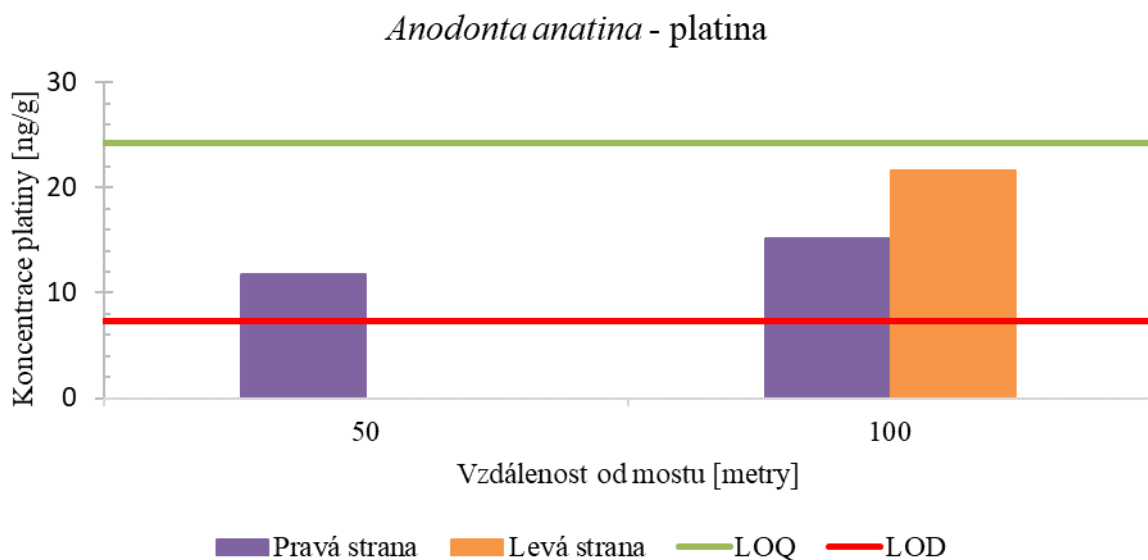
V porovnání s výsledky diplomových prací z loňských let lze konstatovat, že koncentrace platiny je v průměru přibližně dvakrát nižší ve srovnání se vzorky půdní plochy v blízkosti vozovky a srovnatelná s množstvím nacházejícím se na půdní vegetaci [57].

Co se týče palladia, zde jsou koncentrace kovu v sedimentu přibližně čtyřikrát nižší ve srovnání se vzorky půdní matrice i travní vegetace.

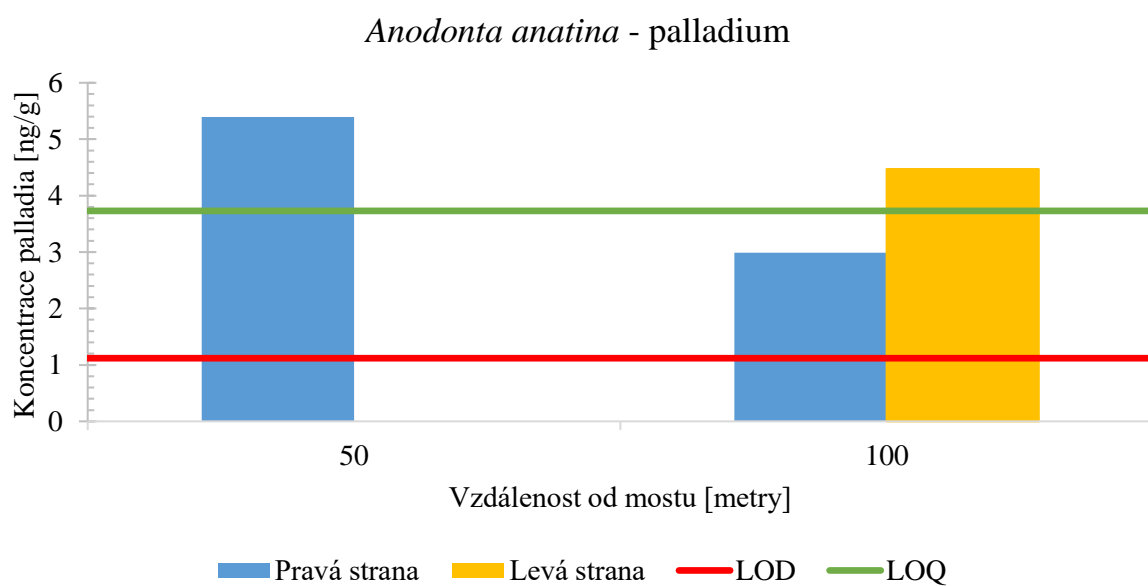
Při srovnání s výsledky studie obsahu platinových kovů v řece Hex [22] lze u platiny pozorovat podobný profil růstu a poklesu koncentrace vzhledem k složení sedimentu.

4.4 Měření obsahu platiny a palladia v *Anodonta anatina*

Kromě říčních sedimentů bylo v rámci experimentu stanovováno také množství platiny a palladia ve schránkách již odumřelých měkkýšů Škeble říční *Anodonta anatina* (viz. Grafy 24 a 25 a Tabulky 26 a 27). Tyto vzorky schránek měkkýšů byly odebrány ve vzorkovacím místě Jundrov, kde se nacházel jejich zvýšený výskyt.



Graf 24. - Koncentrace platiny v *Anodonta anatina*



Graf 25. - Koncentrace palladia v *Anodonta anatina*

Na tabulkách níže je názorně uvedena sumarizace ukazující procentuální nárůst či pokles koncentrace zkoumaných platinových kovů ve schránkách měkkýšů ve srovnání s obsahy kovů nalezených v okolním sedimentu.

Z výsledků vyplývá, že na rozdíl od platiny má palladium sklony k biokoncentraci v živých organismech vlivem potravního řetězce. U platiny tato tendence potvrzena nebyla.

Tabulka 26. - Koncentrace platiny ve Škebli říční

| PLATINA | V jedinci [µg] | Koncentrace v jedinci A [ng/g] | Vzorkovací místo | Koncentrace v okolním sedimentu B [ng/g] | Koncentrační rozdíl A-B [ng/g] | Rozdíl v % |
|--------------|----------------|--------------------------------|------------------|--|--------------------------------|------------|
| Škeble P-50 | 0,160 | 11,715 | Jundrov P-50 | 24,600 | -12,886 | -52,4 |
| Škeble P-100 | 0,259 | 15,127 | Jundrov P-100 | 25,160 | -10,033 | -39,9 |
| Škeble L-100 | 0,287 | 21,681 | Jundrov L-100 | 27,648 | -5,966 | -21,6 |

Tabulka 27. - Koncentrace palladia ve Škebli říční

| PALLADIUM | V jedinci [µg] | Koncentrace v jedinci A [ng/g] | Vzorkovací místo | Koncentrace v okolním sedimentu B [ng/g] | Koncentrační rozdíl A-B [ng/g] | Rozdíl v % |
|--------------|----------------|--------------------------------|------------------|--|--------------------------------|------------|
| Škeble P-50 | 0,074 | 5,395 | Jundrov P-50 | 2,494 | 2,901 | 116,3 |
| Škeble P-100 | 0,051 | 2,986 | Jundrov P-100 | 2,000 | 0,986 | 49,3 |
| Škeble L-100 | 0,059 | 4,471 | Jundrov L-100 | 2,025 | 2,446 | 120,8 |

Ze získaných výsledků analýz odumřelých schránek měkkýše *Anodonta anatina* jednoznačně vyplývá několik poznatků:

- platinové kovy se do jejich schránek dostávají,
- dochází k jejich sorpci a zadržení,
- v případě palladia je pak jeho množství ve schránkách až dvakrát vyšší než v okolním sedimentu a
- byla tedy potvrzena jak kontaminace těmito kovy, tak v případě palladia i bioakumulace a biokoncentrace ve schránkách měkkýše *Anodonta anatina*.

5 ZÁVĚR

Z důvodu exponenciálního růstu používání motorových vozidel dochází také k extrémní produkci výfukových plynů. Vzhledem ke snaze snižovat produkci těchto plynů, a tím zlepšovat složení ovzduší nejen v místech s vysokým výskytem dopravních prostředků, ale také v celosvětovém měřítku, bývají vydávána opatření, udávající výrobcům aut mezní limity pro složení výfukových plynů. Tyto limity, respektive normy, bývají dodržovány díky použití katalyzátorů výfukových plynů, které bývají povinnou součástí výfukových systémů.

Tyto katalyzátory jsou v současné době založené na oxidačně-redukčních vlastnostech platinových kovů (zejména platiny, palladia a rhodia). Díky těmto vlastnostem pomáhají katalyzátory snižovat množství plynných polutantů jejich degradací na látky méně škodlivé.

Negativním dopadem této technologie je však to, že vzhledem k vysokým teplotám, jež v katalyzátorech vznikají, dochází k oxidaci platinových kovů, čímž se mohou spolu s výfukovými plyny dostat do životního prostředí ve formě oxidů. Tím dochází k antropogenní kontaminaci a zvýšení biodostupnosti těchto prvků.

Cílem této diplomové práce byla snaha potvrdit tezi, že vlivem dešťových přeháněk a povětrnostních vlivů, popř. jiných meteorologických jevů, může docházet ke kontaminaci vodních toků právě platinovými kovy, a to díky splachu z vozovky či výplachem z kontaminované půdy, popř. vegetace. Z toho důvody byly vzorkovány a analyzovány sedimenty na vodním toku řeky Svratky, která protéká městem Brnem.

Sledovány byly všechny tři kovy využívané se v automobilových katalyzátorech. Prvním kovem, jenž byl v říčních sedimentech stanovován, byla platina. Její koncentrace se podél celého vzorkovaného toku pohybovaly mezi hodnotami 8,839 - 48,820 ng·g⁻¹ sedimentu. Nejvyšší koncentrace platiny byla nalezena u jílovitých sedimentů, na které se velmi dobře sorbovala, zatímco na písčité sedimenty v menší míře.

Při pozorování koncentračního profilu podél vodního toku na území města Brna můžeme vidět nejdříve postupný pokles obsahu platiny v sedimentu vlivem zvyšování se zrnitosti sedimentu od jílovitého až po hrubozrnný písek a následný skokový nárůst z důvodu změny z písčitého sedimentu na čistě jílový. Koncentrační pokles je přibližně o 63,3 % tj. 23,1 ng·g⁻¹ (z 36,5 na 13,4 ng·g⁻¹) v oblasti Anthropos 0 a Anthropos 50. Co se skokového nárůstu týče, ten je o přibližně 125 % tj. 12,1 ng·g⁻¹ (z 13,2 na 29,8 ng·g⁻¹) v oblasti OBI 100 a Avion 0.

Dalším ze zkoumaných kovů bylo palladium. Jeho koncentrace se pohybovala mezi hodnotami 1,800 až 7,674 ng·g⁻¹ sedimentu. Na rozdíl od platiny neměl na sorpci palladia vliv typ sedimentu. Jeho koncentrační profil má téměř lineární, lehce rostoucí tendenci, až na dvě odběrová místa, kde došlo nejspíše vlivem pomalého průtoku řeky k vyššímu sedimentačnímu a bioakumulačnímu procesu. Koncentrační nárůst palladia podél celého vzorkovaného toku na brněnském úseku řeky Svratky je tedy přibližně 26,2 % tj. 0,6 ng·g⁻¹ (z 2,4 na 3,0 ng·g⁻¹). Z takto nízkých naměřených hodnot však nelze dělat jednoznačné závěry.

Vzhledem k tomu, že se koncentrace rhodia v měřených vzorcích nacházely pod limitem detekce, nebylo možné jeho přesnou koncentraci ve vzorcích určit.

Druhým z cílů bylo potvrzení zvýšené biodostupnosti těchto kovů a možné biokoncentraci a následné bioakumulaci v jiných organismech. Toho bylo dosaženo stanovením obsahu palladia a platiny ve vápenatých schránkách Škeble říční (*Anodonta anatina*). Vzhledem k tomu, že se tento druh škeble nachází nejčastěji zahrabán pod vrstvou říčního sedimentu a je přímo vystaven kontaminovanému prostředí, je vysoce pravděpodobné, že k těmto jevům může docházet. Dalším zdrojem platinových kovů pro škebli může být také její potrava a to plankton, jenž sám o sobě může obsahovat stopové množství těchto kovů. Škeble říční figuruje také jako jeden z článků potravního řetězce, a to jako potrava pro Ondatru pižmovou (*Ondatra zibethicus*).

Obsah palladia u škeblí byl stanoven na průměrnou hodnotu $4,2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, což je o 90,9 % vyšší koncentrace než je průměrná koncentrace palladia v dané lokalitě v říčním sedimentu ($2,2 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). Tyto hodnoty dokazují, že má palladium výrazně vyšší bioakumulační vlastnosti v biologických materiálech než sorpční vlastnosti v sedimentech. Na druhou stranu koncentrace platiny ve schránkách škeble ($16,1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) byla o 54,8 % nižší než byla její okolní koncentrace ($29,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). Tím bylo potvrzeno, že platina tyto bioakumulační a biokoncentrační vlastnosti nevykazuje. To vše potom souvisí se základními fyzikálně-chemickými vlastnostmi těchto kovů a jejich sloučenin – palladium je reaktivnější, rozpustnější a tím pádem i biodostupnější ve srovnání s platinou.

Výsledky této práce tak potvrdily původní předpoklady o jednom z možných zdrojů antropogenního znečištění platinovými kovy a také schopnost jejich biokoncentrace, či případné bioakumulace, která byla potvrzena právě pro palladium.

Obsahy těchto kovů v současné době nejsou legislativou žádným způsobem omezovány a limitovány. Je však jisté, že při současném trendu využívání těchto kovů v automobilovém průmyslu bude nadále neustále docházet k jejich uvolňování do životního prostředí a tím ke zvyšování jejich obsahu ve všech složkách životního prostředí, tedy i v živých organismech.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] NOVOTNÝ, Matěj. *Platinové kovy v odpadních a povrchových vodách*. Brno, 2016. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
- [2] REMY, Heinrich. *Anorganická chemie, I díl*. 1 vydání. Praha: SNTL - Státní nakladatelství technické literatury, 1972. ISBN 04-604-72.
- [3] HOUSECROFT, Catherine a A. SHARPE. *Inorganic chemistry*. 2nd ed. Upper Saddle River, N.J.: Pearson Prentice Hall, 2005. ISBN 01-303-9913-2.
- [4] LUKEŠ, Ivan a Zdeněk MIČKA. *Anorganická chemie*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 1998, 229 s. ISBN 80-718-4663-5.
- [5] *Platinum price* [online]. 2016 [cit. 2016-02-13]. Dostupné z: <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/platinum/all/>
- [6] KLIKORKA, Jiří a Josef HANZLÍK. *Názvosloví anorganické chemie: pravidla k roku 1979 : vypracováno českou komisí pro názvosloví anorganické chemie*. Vyd. 2. Praha: Academia, 1980, 170 p.
- [7] TOUŽÍN, Jiří. *Stručný přehled chemie prvků*. V Tribunu EU vyd. 1. Brno: Tribun EU, 2008, 225 s. Knihovnicka.cz. ISBN 978-80-7399-527-0.
- [8] Cis-trans platina. In: *Wikipedia* [online]. b.r. [cit. 2018-01-20]. Dostupné z: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/5/57/Cisplatin_and_transplatin.svg/800px-Cisplatin_and_transplatin.svg.png
- [9] BIAGINI, R.E., I. FARKAS, U. HEINRICH et al. *ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 125* [online]. Ženeva, 1991 [cit. 2018-03-20]. ISBN 978-92-4-157125-8. ISSN 0250-863X. Dostupné z: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc125.htm>
- [10] MAVROIDI, Barbara, Marina SAGNOU, Kostas STAMATAKIS, Maria PARAVATOU-PETSOTAS, Maria PELECANOU a Constantinos METHENITIS. Palladium(II) and platinum(II) complexes of derivatives of 2-(4'-aminophenyl)benzothiazole as potential anticancer agents. *Inorganica Chimica Acta* [online]. 2016, **444**, 63-75 [cit. 2016-03-13]. DOI: 10.1016/j.ica.2016.01.012. ISSN 00201693. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020169316000232>
- [11] WHO REGIONAL OFFICE FOR EUROPE. *6.11 Platinum* [online]. Copenhagen, Dánsko, 2000 [cit. 2016-02-12]. Dostupné z: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0015/123081/AQG2ndEd_6_11Platinum.PDF
- [12] RAVINDRA, Khaiwal, László BENCS a René VAN GRIEKEN. Platinum group elements in the environment and their health risk. *Science of The Total Environment*

- [online]. 2004, **318**(1-3), 1-43 [cit. 2016-03-13]. DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00372-3. ISSN 00489697. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969703003723>
- [13] ZEINER, Michaela, Mihaly OVARI, Gyula ZARAY a Ilse STEFFAN. A study of the exposure of various population groups to platinum in Vienna (Austria) through urine analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Microchemical Journal* [online]. 2009, **93**(1), 22-24 [cit. 2016-04-20]. DOI: 10.1016/j.microc.2009.04.002. ISSN 0026265x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X09000435>
- [14] SCHNEIDERKA, Petr. *Kapitoly z klinické biochemie*. 2., dopl. a přeprac. vyd. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0678-X.
- [15] ZIMMERMANN, Sonja, Carolina WOLFF a Bernd SURES. Toxicity of platinum, palladium and rhodium to *Daphnia magna* in single and binary metal exposure experiments. *Environmental Pollution* [online]. 2017, **224**, 368-376 [cit. 2018-03-20]. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.02.016. ISSN 02697491. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749116326550>
- [16] MELBER, Christine, Detlef KELLER a Inge MANGELSDORF. *Palladium* [online]. Geneva: World Health Organization, 2002 [cit. 2016-02-12]. ISBN 9241572264. Dostupné z: http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/42401/1/WHO_EHC_226.pdf
- [17] GAD, S.C. Palladium. *Encyclopedia of Toxicology* [online]. Elsevier, 2014, , 751-753 [cit. 2018-03-21]. DOI: 10.1016/B978-0-12-386454-3.00968-4. ISBN 9780123864550. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123864543009684>
- [18] FIRST DRAFT PREPARED BY CHRISTINE MELBER, a DETLEF KELLER AND INGE MANGELSDORF. *Palladium* [online]. Geneva: World Health Organization, 2002 [cit. 2018-03-21]. ISBN 92-415-7226-4.
- [19] *Praktikum z ekotoxikologie: Akutní test na Daphnia magna a jeho alternativa - Daphtoxkit FTM Soubor*. Brno, 2016, 2 s. Dostupné také z: <https://moodle.vutbr.cz/mod/resource/view.php?id=130112>. Skripta. Vysoké učení technické v Brně.
- [20] ANDĚL, Petr. *Ekotoxikologie, bioindikace a biomonitoring*. Vyd. 1. Liberec: Evernia, 2011. ISBN 978-80-903787-9-7.
- [21] CHEN, Mingliang, Sangxia CHEN, Mi DU et al. Toxic effect of palladium on embryonic development of zebrafish. *Aquatic Toxicology* [online]. 2015, **159**, 208-216 [cit. 2016-03-01]. DOI: 10.1016/j.aquatox.2014.12.015. ISSN 0166445x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0166445X14003889>
- [22] ALMÉCIJA, Clara, Antonio COBELO-GARCÍA, Victor WEPENER a Ricardo PREGO. Platinum group elements in stream sediments of mining zones: The Hex River

- (Bushveld Igneous Complex, South Africa). *Journal of African Earth Sciences* [online]. 2017, **129**, 934-943 [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2017.02.002. ISSN 1464343X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1464343X17300468>
- [23] NESTERENKO, G.V., S.M. ZHMODIK, E.V. AIRIYANTS, D.K. BELYANIN, V.V. KOLPAKOV a A.A. BOGUSH. Colloform high-purity platinum from the placer deposit of Koura River (Gornaya Shoriya, Russia). *Ore Geology Reviews* [online]. 2017, **91**, 236-245 [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2017.10.003. ISSN 01691368. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169136817303931>
- [24] FERRANDO-CLIMENT, L., S. RODRIGUEZ-MOZAZ a D. BARCELÓ. Incidence of anticancer drugs in an aquatic urban system: From hospital effluents through urban wastewater to natural environment. *Environmental Pollution* [online]. 2014, **193**, 216-223 [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1016/j.envpol.2014.07.002. ISSN 02697491. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749114002887>
- [25] PADOAN, Elio, Mery MALANDRINO, Agnese GIACOMINO, Mauro M. GROSA, Francesco LOLLOBRIGIDA, Sara MARTINI a Ornella ABOLLINO. Spatial distribution and potential sources of trace elements in PM10 monitored in urban and rural sites of Piedmont Region. *Chemosphere* [online]. 2016, **145**, 495-507 [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.11.094. ISSN 00456535. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653515304252>
- [26] TURNER, Andrew a Lucia MASCORDA. Particle–water interactions of platinum-based anticancer drugs in river water and estuarine water. *Chemosphere* [online]. 2015, **119**, 415-422 [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.06.074. ISSN 00456535. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653514008212>
- [27] MASHIO, Asami Suzuki, Hajime OBATA a Toshitaka GAMO. Dissolved Platinum Concentrations in Coastal Seawater: Boso to Sanriku Areas, Japan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* [online]. 2017, **73**(2), 240-246 [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1007/s00244-017-0373-1. ISSN 0090-4341. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00244-017-0373-1>
- [28] MASHIO, Asami Suzuki, Hajime OBATA, Hirofumi TAZOE, Makoto TSUTSUMI, Antoni FERRER I SANTOS a Toshitaka GAMO. Dissolved platinum in rainwater, river water and seawater around Tokyo Bay and Otsuchi Bay in Japan. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* [online]. 2016, **180**, 160-167 [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1016/j.ecss.2016.07.002. ISSN 02727714. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272771416302189>
- [29] BENCS, L., K. RAVINDRA a R. VAN GRIEKEN. Platinum: Environmental Pollution and Health Effects. *Encyclopedia of Environmental Health* [online]. Elsevier, 2011, , 580-595 [cit. 2018-03-20]. DOI: 10.1016/B978-0-444-52272-6.00602-4. ISBN

9780444522726. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444522726006024>
- [30] REMEK, Branko. *Automobil a spalovací motor: historický vývoj*. 1. vyd. Praha: Grada, 2012. ISBN 978-80-247-3538-2.
- [31] MACEK, Jan. *Spalovací motory*. 2. vydání. V Praze: České vysoké učení technické, 2012, 262 stran : ilustrace. ISBN 9788001050156.
- [32] Catalytic converters: the theory of operation and functional diagnosis manual. *Catalytic Converters* [online]. b.r. [cit. 2016-01-03]. Dostupné z:
<https://www.catalyticconverters.com/history/>
- [33] Emmision standards. *Dieselnet* [online]. Dieselnet, b.r. [cit. 2018-04-25]. Dostupné z:
<https://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php>
- [34] VIETNAM: MOTORCYCLES: EMISSIONS. *TransportPolicy* [online]. TransportPolicy, b.r. [cit. 2018-04-24]. Dostupné z:
<https://www.transportpolicy.net/standard/vietnam-motorcycles-emissions/>
- [35] DENR REQUIRES CLEANER FUEL, SETS NEW EMISSION STANDARDS. *Department of Environment nad Natural Resources* [online]. 2018 [cit. 2018-04-24]. Dostupné z:
<http://www.denr.gov.ph/news-and-features/latest-news/2141-denr-requires-cleaner-fuel-sets-new-emission-standards.html>
- [36] *Dieselnet* [online]. b.r. [cit. 2016-02-13]. Dostupné z:
<http://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php>
- [37] SPOSITO, Garrison. *The chemistry of soils*. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2008. ISBN 978-0-19-531369-7.
- [38] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 2., přeprac. a rozš. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1990. Ochrana životního prostředí. ISBN 80-030-0525-6.
- [39] HAYES, Michael H.B. a C. Edward CLAPP. HUMIC SUBSTANCES: CONSIDERATIONS OF COMPOSITIONS, ASPECTS OF STRUCTURE, AND ENVIRONMENTAL INFLUENCES. *Soil Science* [online]. 2001, **166**(11), 723-737 [cit. 2018-03-14]. DOI: 10.1097/00010694-200111000-00002. ISSN 0038-075X. Dostupné z: <https://insights.ovid.com/crossref?an=00010694-200111000-00002>
- [40] Významné řeky. *Povodí Moravy* [online]. Brno, 2018 [cit. 2018-04-16]. Dostupné z:
<http://www.pmo.cz/cz/uzitecne/vyznamne-vodni-toky/>
- [41] Stavby a průtoky na vodních tocích. *Povodí Moravy* [online]. Brno, 2018 [cit. 2018-04-16]. Dostupné z: <http://www.pmo.cz/portal/sap/cz/index.htm>

- [42] HORSÁK, Michal, Lucie JUŘIČKOVÁ a Jaroslav PICKA. *Měkkýši České a Slovenské republiky: Molluscs of the Czech and Slovak Republics*. 1st ed. Zlín: Kabourek, 2013. ISBN 978-80-86447-15-5.
- [43] FAYEMI, Omolola E., Adeniyi S. OGUNLAJA, Pierre F.M. KEMPGENS, Edith ANTUNES, Nelson TORTO, Tebello NYOKONG a Zenixole R. TSHENTU. Adsorption and separation of platinum and palladium by polyamine functionalized polystyrene-based beads and nanofibers. *Minerals Engineering* [online]. 2013, **53**, 256-265 [cit. 2016-04-06]. DOI: 10.1016/j.mineng.2013.06.006. ISSN 08926875. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687513001945>
- [44] GUIBAL, E, N VON OFFENBERG SWEENEY, M.C ZIKAN, T VINCENT a J.M TOBIN. Competitive sorption of platinum and palladium on chitosan derivatives. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2001, **28**(5), 401-408 [cit. 2016-04-06]. DOI: 10.1016/S0141-8130(01)00130-1. ISSN 01418130. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813001001301>
- [45] RAJIV GANDHI, Muniyappan, Manabu YAMADA, Yoshihiko KONDO, Atsushi SHIBAYAMA a Fumio HAMADA. P-Sulfonatothiocalix[6]arene-impregnated resins for the sorption of platinum group metals and effective separation of palladium from automotive catalyst residue. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2015, **30**, 20-28 [cit. 2016-04-06]. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.04.024. ISSN 1226086x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X15001549>
- [46] CAMEL, Valérie. Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2003, **58**(7), 1177-1233 [cit. 2018-04-16]. DOI: 10.1016/S0584-8547(03)00072-7. ISSN 05848547. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854703000727>
- [47] NEDVĚDICKÁ, Lucie. *Využití bioindikátorů pro posouzení znečištění životního prostředí platinovými kovy*. Brno, 2017. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
- [48] SOMMER, Lumír. *Základy analytické chemie*. Vyd. 1. Brno: VUTIUM, 2000, 347 s. ISBN 80-214-1742-0.
- [49] KAŇA, Antonín a Oto MESTEK. *Atomová absorpční spektrometrie* [online]. Praha: VŠCHT, b.r., 85 s. [cit. 2016-02-12]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/AAS.pdf>
- [50] SERBIN, Rastislav, Yaroslav BAZEL a Silvia RUŽIČKOVÁ. Speciation of platinum by GFAAS using various possibilities of analytical signal enhancement. *Talanta* [online]. 2017, **175**, 46-52 [cit. 2018-03-21]. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.06.078. ISSN 00399140. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914017307105>
- [51] KOMÁREK, Josef. *Atomová absorpční spektrometrie*. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2000. ISBN 80-210-2500-X.

- [52] NĚMCOVÁ, Irena, Petr RYCHLOVSKÝ a Ludmila ČERMÁKOVÁ. *Spektrometrické analytické metody*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0776-X.
- [53] *Metody korekce pozaadí v AAS* [online]. Jaroslava Vávrová, b.r. [cit. 2018-04-18]. Dostupné z: <http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/cd/hypertext/JVAPN.htm>
- [54] Celostátní sčítání dopravy 2016. *Ředitelství silnic a dálnic* [online]. 2016 [cit. 2018-04-23]. Dostupné z: <http://scitani2016.rsd.cz/pages/map/default.aspx>
- [55] Mapa města Brna. *Google Maps* [online]. Google, 2018 [cit. 2018-04-23]. Dostupné z: <https://www.google.com/maps/place/Brno/@49.2019854,16.4378768,11z/data=!3m1!4b1!4m5!3m4!1s0x4712943ac03f5111:0x400af0f6614b1b0!8m2!3d49.1950602!4d16.6068371>
- [56] KOSÁROVÁ, Hedvika. *Aplikace prekoncentračních/separačních technik pro stanovení platiny v životním prostředí atomovou spektrometrií*. Brno, 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
- [57] JEŽEK, Stanislav. *Stanovení platinových kovů ve velkých městských aglomeracích*. 2016. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Mgr. Renata Komendová Ph.D.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

DMIS – Dolní mez intervalu spolehlivosti

EC50 – Inhibiční koncentrace (Koncentrace, při které je pozorovatelná inhibice 50 % jedinců)

ET-AAS – Elektrotermická atomová absorpční spektrometrie

HMIS – Horní mez intervalu spolehlivosti

GPS – Globální polohový systém

ICP-OES – Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP-MS – Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

LD50 – Letální dávka (Dávka, která po podání zahubí 50 % testovacích jedinců)

LEV – Low emission vehicle (Vozidla s nízkými emisemi/Lehká vozidla)

LOD – Limit of detection (Limit detekce)

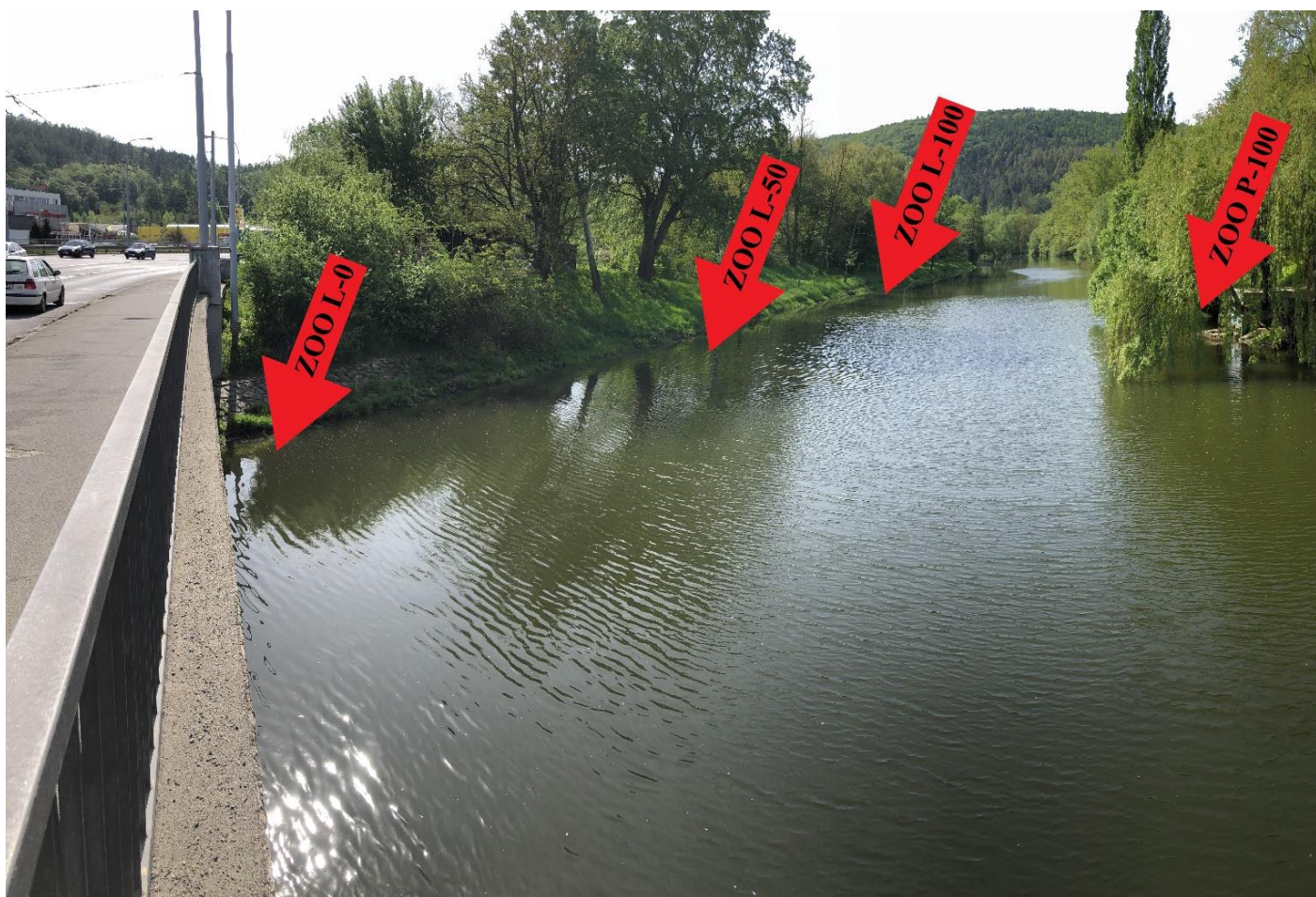
LOQ – Limit of quantification (Limit stanovitelnosti/kvantifikace)

PP – Polypropylen

PE – Polyethylen

SPE – Solid phase extraction (Extrakce tuhou fází)

8 PŘÍLOHY



Obrázek 14.- Odběrové místo ZOO část 1



Obrázek 15.- Odběrové místo ZOO část 2



Obrázek 16.- Odběrové místo Jundrov část 1



Obrázek 17.- Odběrové místo Jundrov část 2



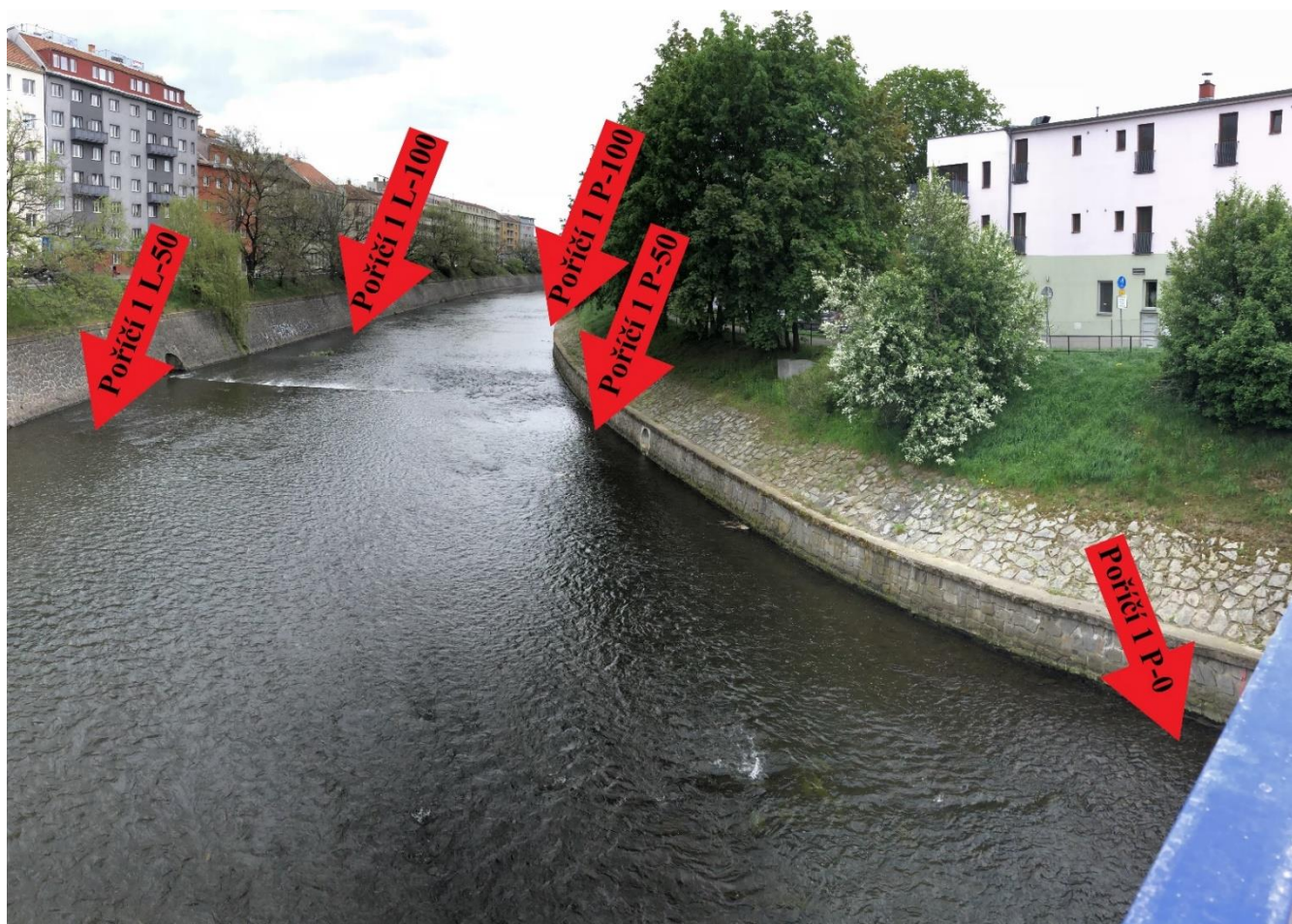
Obrázek 18.- Odběrové místo Anthropos část 1



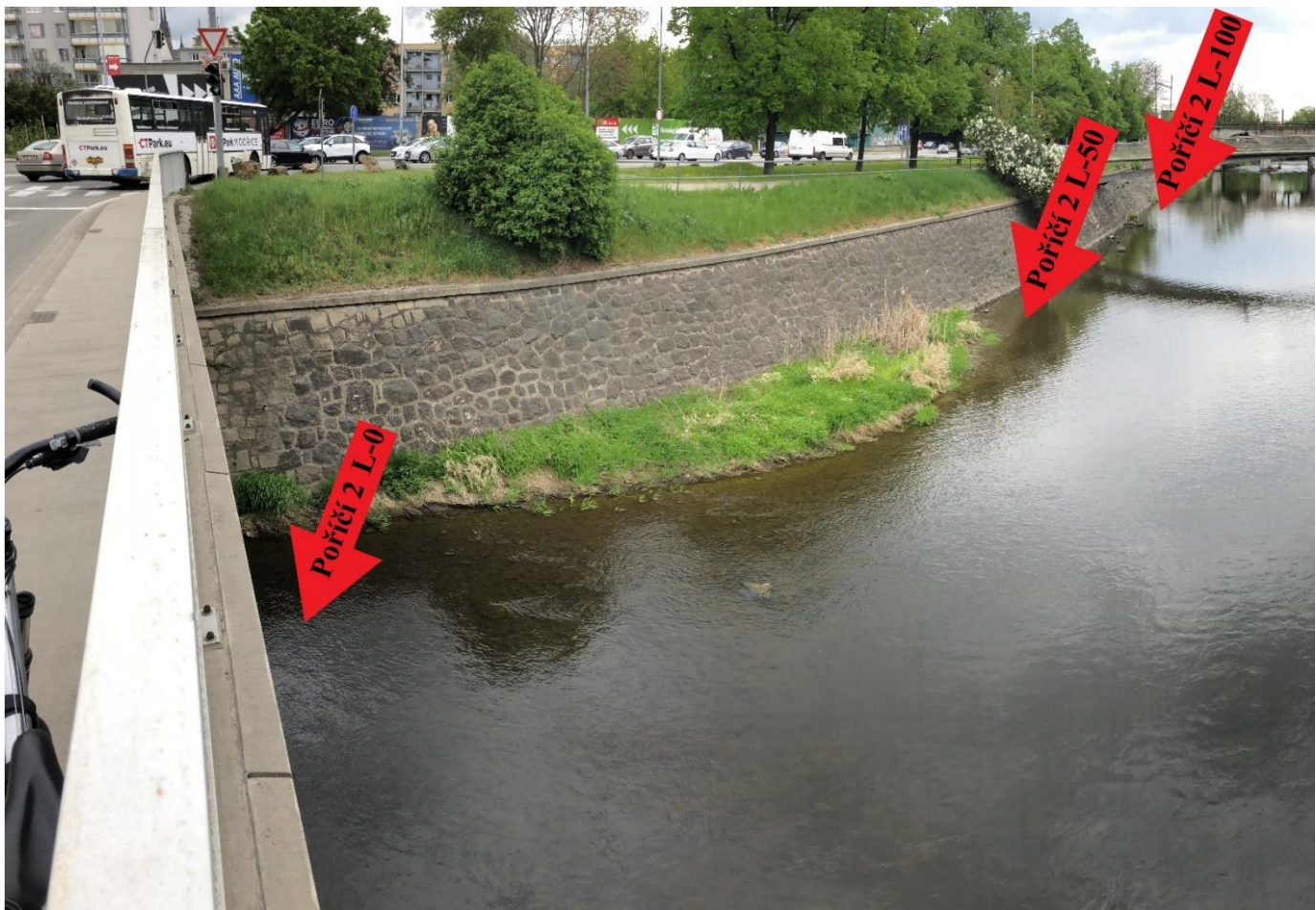
Obrázek 19.- Odběrové místo Anthropos část 2



Obrázek 20.- Odběrové místo Poříčí část 1



Obrázek 21.- Odběrové místo Pořičí 1 část 2



Obrázek 22.- Odběrové místo Pořičí 2 část 1



Obrázek 23.- Odběrové místo Pořičí 2 část 2



Obrázek 24.- Odběrové místo Komárov část 1



Obrázek 25.- Odběrové místo Komárov část 2



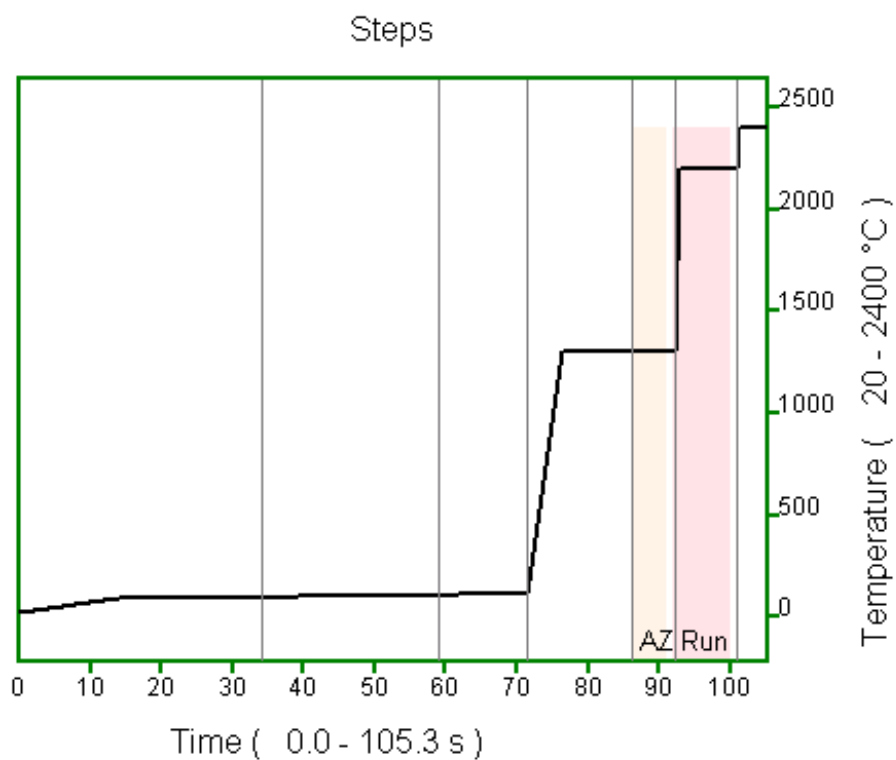
Obrázek 26.- Odběrové místo OBI část 1



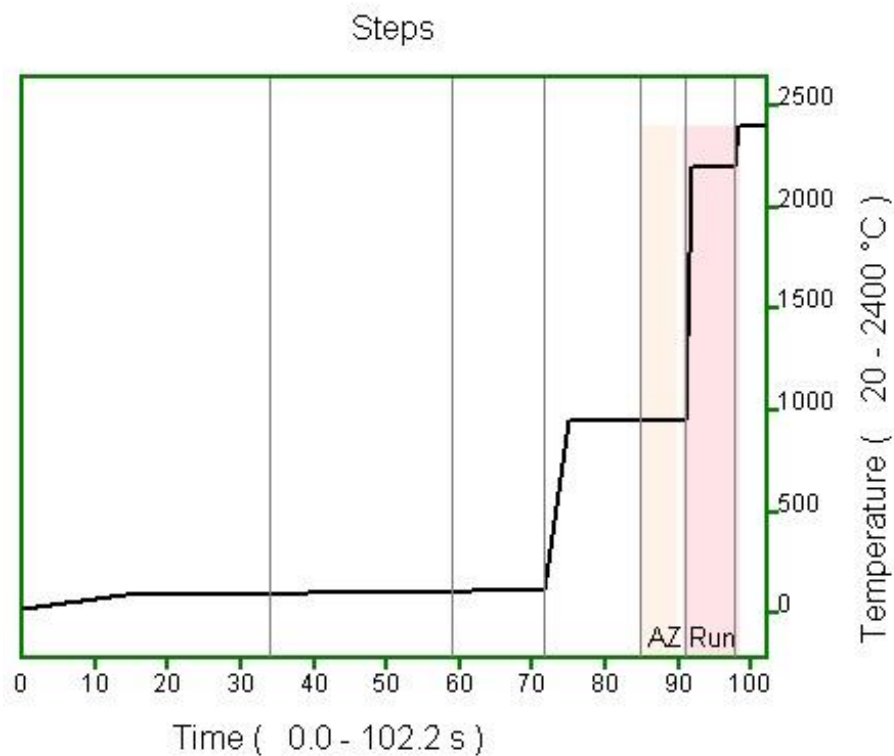
Obrázek 27.- Odběrové místo OBI část 2



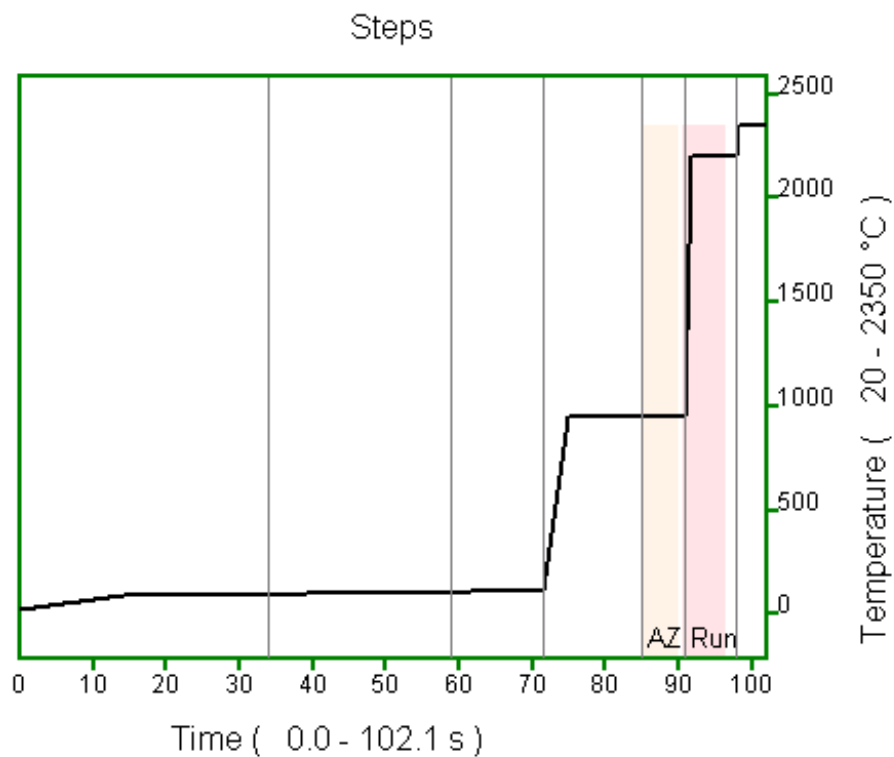
Obrázek 28.- Odběrové místo AVION



Graf 26.- Teplotní program pro platinu



Graf 27.- Teplotní program pro rhodium



Graf 28.- Teplotní program pro palladium