



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

VÝVOJ INOVATIVNÍ PREKONCENTRAČNÍ METODY AGAR-PXRF PRO MOBILNÍ ANALÝZU RIZIKOVÝCH PRVKŮ V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

DEVELOPMENT OF AN INNOVATIVE AGAR-PXRF PRECONCENTRATION METHOD FOR MOBILE
ANALYSIS OF RISK ELEMENTS IN THE ENVIRONMENT

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Jiří Sýkora

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

BRNO 2025

Zadání dizertační práce

Číslo práce: FCH-DIZ0258/2024 Akademický rok: 2024/25
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student: **Ing. Jiří Sýkora**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.**

Název dizertační práce:

Vývoj inovativní prekoncentrační metody agar-pXRF pro mobilní analýzu rizikových prvků v životním prostředí

Zadání dizertační práce:

- Vypracovat aktuální literární rešerši zaměřenou na problematiku výskytu rizikových prvků v životním prostředí se zaměřením na půdy a vody.
- Zhodnotit nejpoužívanější metody prekoncentrace vybraných rizikových prvků a navrhnout prekoncentrační metodiku vhodnou pro terénní analýzu.
- Vyvinout a optimalizovat prekoncentrační metodiku a následné stanovení rizikových prvků v podmínkách mobilní chemické laboratoře HZS ČR.
- Provést validaci vyvinuté prekoncentrační techniky na několika úrovních.
- Aplikovat vyvinutou prekoncentrační metodu na reálné vzorky z životního prostředí.

Termín odevzdání dizertační práce: 20. 3. 2025

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

Ing. Jiří Sýkora
Student

doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1. 9. 2024

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
Děkan

ABSTRAKT

Tato dizertační práce je zaměřena na studium prekoncentračních metod a jejich využití při hodnocení zátěže životního prostředí rizikovými prvky, jakými jsou arsen, kadmium, měď, nikl, olovo, zinek a chrom. Tyto kovy se běžně vyskytují v půdách (jsou součástí rud a minerálů) avšak vlivem antropogenní činnosti člověka jejich koncentrace v životním prostředí neustále narůstají. I když jejich koncentrace v životním prostředí mají rostoucí tendenci, stále se jedná o stopové koncentrace, která je často obtížné detekovat. Z toho důvodu, pokud není k dispozici dostatečně citlivá instrumentální technika, je zapotřebí před vlastní analýzou provést prekoncentraci, díky které dojde k zakoncentrování těchto analytů na měřitelnou koncentrační hladinu.

Nejčastěji používané prekoncentrační techniky pro stanovení těchto potenciálně toxických elementů (PTE) jsou koprecipitace, extrakce na pevnou fázi (SPE), extrakce kapalina-kapalina (LLE) nebo cloud point extrakce (CPE).

V praktické části mé dizertační práce se zabývám vývojem a optimalizací prekoncentrační techniky, která využívá přírodní polysacharid agar jako prekoncentrační medium. Po zachycení vybraných rizikových prvků v agaru je provedeno stanovení pomocí přenosného rentgenofluorescenčního analyzátoru (pXRF). Byla studována výtěžnost prekoncentrace v závislosti na množství použitého agarového prášku a vliv pH na prekoncentrační faktor jednotlivých prvků. Byly experimentálně stanoveny hodnoty prekoncentračních faktorů pro každý prvek. Dále byly studovány vzájemné rušivé vlivy mezi prvky a možnost použitelnosti této techniky pro pevné vzorky, které byly podrobeny rozkladu pomocí anorganických kyselin.

Nově vyvinutá a optimalizovaná technika, která je dále označovaná jako agar-pXRF byla následně verifikována na několika úrovních. Nejprve na certifikovaný referenční materiál, následně byla verifikována pro použití v mobilní chemické laboratoři Hasičského záchranného sboru České republiky, a nakonec byla metoda použita k analýze reálných vzorků z požárů bateriových uložišť energie z domácích fotovoltaických elektráren.

Hlavní výhodou této nově vyvinuté metodiky je její praktické využití při terénních analýzách při řešení havarijních událostí, kdy právě rychlost získaných výsledků hraje klíčovou roli při identifikaci zdrojů znečištění a řízení krizových situací. Na základě získaných informací lze poměrně rychle navrhnout účinná opatření a minimalizovat tak negativní vlivy na složky životního prostředí.

KLÍČOVÁ SLOVA

Prekoncentrace, rizikové prvky, pXRF, agar, terénní analýza.

ABSTRACT

The topic of this dissertation is development of preconcentration methods and their application in the assessment of environmental burden of hazardous elements such as arsenic, cadmium, copper, nickel, lead, zinc and chromium. These metals occur naturally in soils (they are part of ores and minerals) but due to anthropogenic human activities their concentrations in the environment are constantly increasing. Although their concentrations in the environment are increasing, they are still in trace amounts that are often below the detection limit of commonly applied instrumentation. For this reason, unless sufficiently sensitive analytics is available, pre-analysis preconcentration is necessary to achieve a detectable concentration.

The most commonly used preconcentration techniques for the determination of these potentially toxic elements (PTE) are coprecipitation, solid phase extraction (SPE), liquid-liquid extraction (LLE) or cloud point extraction (CPE).

The practical part of my dissertation, is focused on the development and optimization of a preconcentration technique that uses natural polysaccharide agar as a preconcentration medium. After risk elements are trapped in the agar, the determination is performed using a portable X-ray fluorescence analyser (pXRF). The yield of preconcentration as a function of the amount of agar powder used and the effect of pH on the preconcentration factor of each element were studied. The values of preconcentration factors for each element were experimentally determined. Furthermore, the mutual interference effects between elements and the applicability of this technique to solid samples subjected to digestion with inorganic acids were studied.

Newly developed and optimized technique, which is hereafter referred to as "agar-pXRF", was subsequently verified at several levels. Firstly, on certified reference material, then verified for mobile use in the mobile chemical laboratory of the Fire Rescue Service of the Czech Republic, and finally the method has been applied to the analysis of real samples from a fire of battery energy storage from domestic photovoltaic power plants.

The main advantage of this newly developed methodology is its practical application in field analyses during emergency response, where the speed of the results obtained is a key factor in the identification of pollution sources and crisis situations. On the basis of the information obtained, effective measures can be designed relatively quickly and minimise negative impacts on environmental components.

KEYWORDS

Preconcentration, risk elements, pXRF, agar, field analysis.

SÝKORA, Jiří. *Vývoj inovativní prekoncentrační metody agar-pXRF pro mobilní analýzu rizikových prvků v životním prostředí*. Online, dizertační práce. Renata KOMENDOVÁ (školitel). Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2025. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/169028>.

PROHLÁŠENÍ

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

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych zde poděkoval mé vedoucí disertační práce paní doc. Mgr. Renatě Komendové, Ph.D. za odborné vedení, za její čas, trpělivost a možnost častých osobních konzultací při tvorbě této disertační práce. Velké poděkování patří mé manželce Denise, která mi byla velkou oporou při psaní této práce. Také bych rád poděkoval vedoucímu Pracoviště laboratoř, Hasičského záchranného sboru Jihomoravského kraje, panu Mgr. Davidu Kirschovi, který umožnil provádět tento výzkum v prostorech laboratoře a aplikovat výzkum na reálné vzorky z výjezdové činnosti výjezdové skupiny Pracoviště laboratoř.

OBSAH

1	Úvod.....	8
2	Teoretická část.....	10
2.1	Arsen	10
2.2	Kadmium.....	11
2.3	Chrom	13
2.4	Měď.....	15
2.5	Nikl	16
2.6	Olovo.....	18
2.7	Zinek	19
3	Typy prekoncentračních metod	21
3.1	Cloud point extraction (CPE).....	21
3.2	Koprecipitace	25
3.3	Solid phase extraction (SPE)	31
3.3.1	Přírodní sorbenty.....	40
3.4	Extrakce kapalina-kapalina	43
4	Metody stanovení	48
4.1	Stanovení pomocí ICP-MS	49
4.2	Stanovení pomocí FAAS	49
4.3	Stanovení pomocí XRF	50
4.3.1	Vlnově disperzní rentgenofluorescenční analyzátor (WDXRF).....	50
4.3.2	Energiově disperzní rentgenofluorescenční analyzátor (EDXRF).....	51
4.3.3	Teoretický princip metody	53
4.3.4	Zdroj záření	54
4.3.5	Detekce	57
5	Terénní analýza	58
6	Experimentální část	59
6.1	Použité chemikálie a roztoky	59
6.2	Instrumentace	59
6.3	Statistické vyhodnocení analytických výsledků	60
6.3.1	Lineární pracovní rozsah použitím empirického testu zakřivení	60
6.3.2	Mez detekce – LOD	60
6.3.3	Mez stanovitelnosti – LOQ	60
6.3.4	z skóre	61
6.4	Přenosný rentgenofluorescenční analyzátor Delta Professional X	61
6.5	Optimalizace prekoncentrační techniky	64
6.5.1	Optimalizace a verifikace přístroje	64
6.5.2	Pracovní postup prekoncentrace	64
6.5.3	Výběr vhodné XRF kyvety	65
6.5.4	Výběr teploty zahřívání.....	66
6.5.5	Výběr teploty sušení	66
6.5.6	Výtěžnost rizikových kovů v závislosti na množství použitého agaru	66
6.5.7	Vliv pH na hodnotu prekoncentračního faktoru	67

6.5.8	Stanovení prekoncentračních faktorů.....	67
6.5.9	Vzájemné interference	67
6.5.10	Rozklad pevných vzorků (půd, či kalů)	67
6.6	Verifikace metodiky.....	67
6.7	Verifikace metodiky v terénu.....	68
6.8	Analýza reálných vzorků	70
7	Výsledky a diskuze	72
7.1	Optimalizace pracovního postupu.....	72
7.1.1	Optimalizace a verifikace přístroje	72
7.1.2	Výběr vhodné XRF kvety	80
7.1.3	Výběr teploty zahřívání.....	80
7.1.4	Výběr teploty sušení	81
7.1.5	Výtěžnost rizikových kovů v závislosti na množství použitého agaru	81
7.1.6	Vliv pH na hodnotu prekoncentračního faktoru	83
7.1.7	Stanovení prekoncentračních faktorů.....	87
7.1.8	Vzájemné interference	89
7.1.9	Rozklad pevných vzorků (půd, či kalů)	93
7.2	Verifikace metody.....	95
7.3	Verifikace metody v terénu.....	97
7.4	Analýza reálných vzorků	98
8	Závěr	101
9	Seznam zkratk	105
10	Literatura.....	107
11	Seznam obrázků	136
12	Seznam tabulek	138
13	Přílohy	139
13.1	Příloha č. 1	139
13.2	Příloha č. 2	141
13.3	Příloha č. 3	142
13.4	Příloha č. 4	143
14	Seznam publikací	146
14.1	Publikace 1	147
14.2	Publikace 2.....	166

1 ÚVOD

Tato práce se zaměřuje na stanovení rizikových kovů a metaloidů jakými jsou arsen, kadmium, chrom, měď, nikl, olovo a zinek při mimořádných událostech *ex situ*. Tyto rizikové kovy se vlivem těžby a antropogenních aktivit dostaly do životního prostředí v koncentracích, ve kterých se dříve přirozeně nevyskytovaly. To je dáno tím, že tyto rizikové kovy nejsou biologicky odbouratelné a zároveň mají velkou tendenci se kumulovat nejen na různých úrovních potravního řetězce, ale i v různých složkách životního prostředí. Další rizikovým faktorem je vliv těchto kovů již při nízkých koncentracích na zdraví živých organismů, neboť prokazatelně vykazují teratogenní, mutagenní a karcinogenní vlastnosti. Proto bývají tyto kovy často souhrnně označovány jako potenciálně toxické prvky (PTE, z anglického názvu Potentially Toxic Elements).

Tyto prvky se v různých matricích životního prostředí vyskytují v rozdílných koncentracích, nicméně se téměř vždy pohybují na úrovni stopových koncentrací. Právě tyto stopové koncentrace na úrovni $\mu\text{g/l}$ nebo $\mu\text{g/kg}$ bývá problém rychle a efektivně stanovit pomocí dostupných analytických přístrojů. Z toho důvodu se velmi často využívá různých prekoncentračních postupů, které účinně zakoncentrují požadované analyty a ty jsou následně stanoveny analytickými přístroji. Mezi nejčastěji používané prekoncentrační postupy výše uvedených prvků, které jsou studovány v této práci, jsou cloud point extraction (CPE), která využívá povrchově aktivní látku ve spojení s chelatačním činidlem k zachycení PTE v kapalných roztocích s jejich následným odseparováním a stanovením. Koprecipitace využívá spolusrážení iontů kovů s koprecipitačním činidlem za vzniku sraženiny, která se po následném rozpuštění ve vhodném rozpouštědle analyzuje. Obdobným způsobem probíhá také extrakce kapalina-kapalina, která využívá dvou navzájem nemísitelných kapalin (vodné a organické fáze). Zde dochází k vyextrahování iontů z vodné fáze do organické fáze, která je následně oddělena od původního roztoku například pomocí injekční stříkačky nebo změnou skupenství organické fáze. Pravděpodobně jednou z nejrozšířenějších a nejrozmanitějších prekoncentračních technik je extrakce do pevné fáze (SPE). Tato technika spočívá v zachycení iontů rizikových prvků do struktury pevné fáze, ze které může být vyeluována nebo stanovena přímo v ní. To vedlo k velkému množství modifikací této techniky a také bylo zkoumáno velké množství sorpčních materiálů. V této práci je studováno využití agaru, jakožto přírodního polysacharidu, k zachycení a prekoncentraci rizikových kovů.

Mezi metodami stanovení dominuje hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), následují metody atomové absorpční spektrometrie (AAS) nebo rentgenofluorescenční spektrometrie (XRF). Právě poslední uvedené technice je v této práci věnována větší pozornost, neboť tato nedestruktivní prvková detekční technika byla použita ke stanovení rizikových kovů. Při vývoji prekoncentrační techniky bylo využito toho, že agar, jakožto polysacharid, obsahuje uhlík, vodík a kyslík. Tyto prvky v rentgenofluorescenční analýze nejsou detekovatelné, neboť použitý přístroj měří prvky od hořčíku po plutonium. Díky tomu se dá zanedbat vliv matrice agaru na vlastní stanovení rizikových prvků. Další výhodou agaru je fakt, že tento přírodní sorpční materiál je použitelný v celém rozsahu pH oproti jiným polysacharidům, jakými může být celulóza nebo chitosan. Navíc tyto přírodní polysacharidy musí být častokrát před použitím různě modifikovány, aby dosáhly lepších sorpčních vlastností.

V experimentální části je popsána optimalizace metody, která využívá agar jako prekoncentrační medium ve spojení s mobilním energiově disperzním rentgenofluorescenčním analyzátozem (pXRF). Je zde popsána nejen optimalizace pracovního postupu (výběr měřící kyvety, teplot, vliv pH, stanovení prekoncentračních faktorů atd.), ale i optimalizace měření na mobilním detekčním přístroji. Výsledná optimalizovaná metoda „agar-pXRF“ byla následně ověřena na několika úrovních. Verifikace pomocí referenčního materiálu, ověření použitelnosti vyvinuté prekoncentrační techniky v podmínkách mobilní chemické laboratoře Hasičského záchranného sboru (HZS) České republiky na laboratorních okružních vzorcích s následným porovnáním získaných výsledků v terénních podmínkách s laboratorní metodou plamenové atomové absorpční spektrometrie (FAAS).

Na závěr byla tato nově vyvinutá metodika „agar-pXRF“ prakticky použita při analýzách reálných vzorků odpadní hasební vody ze zásahové činnosti chemické laboratoře HZS, které byly odebrány při požárech bateriových uložišť domácích fotovoltaických elektráren. I když k požárům těchto systémů nedochází často, jak ukazují stanovené koncentrace, může se jednat o další antropogenní zdroj rizikových kovů, které se mohou tímto způsobem dostat do životního prostředí. Rychlá identifikace a charakterizace zdroje znečištění je pak hlavním faktorem při minimalizaci dopadů havarijních událostí na složky životního prostředí.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Tato práce se zabývá rizikovými kovy a metaloidy jakými jsou arsen, kadmium, chrom, měď, nikl, olovo a zinek. V odborné literatuře bývají tyto kovy označovány zkratkou PTE, která vychází z anglického „potentially toxic elements“ a odráží jejich rizikovost [1]. Těžbou nerostných zdrojů s obsahem těchto kovů, jejich sloučenin a antropogenní činností se tyto prvky dostávají do životního prostředí, ve kterém se hromadí. Protože tyto PTE nejsou biologicky odbouratelné, dochází k jejich kumulaci a následnému vstupu do potravního řetězce. Tato kontaminace vážně ohrožuje zemědělské půdy, vodní toky a zdraví organismů, neboť některé kovy mohou mít toxické, mutagenní, karcinogenní a teratogenní vlastnosti nebo jsou endokrinními disruptory [2; 3; 4]. Vzhledem k těmto negativním vlivům je zapotřebí znát rizika, která s sebou nese jejich narůstající koncentrace v prostředí a také je důležité mít k dispozici vhodné analytické postupy, metody a techniky k jejich stanovení a monitorování [5].

2.1 Arsen

Arsen se společně s germaniem a křemíkem řadí do skupiny, tzv. metaloidů. Tyto prvky vykazují vlastnosti jak kovů, tak nekovů [6]. Běžně se vyskytuje v zemské kůře převážně ve formě minerálů. Příklady těchto minerálů mohou být realgar (As_4S_4), arsenolit (As_2O_3), či auripigment (As_2S_3) [7]. Arsen se může z těchto nerostů dostávat do životního prostředí díky geologickým procesům, které mohou být umocněny zhoršujícími se klimatickými podmínkami. Tyto faktory mohou zhoršovat přirozené procesy jakým může být zvětrávání hornin a s tím spojená eroze [8; 9]. Arsen má velké průmyslové využití v metalurgii. Sloučeniny s obsahem arsenu byly široce využívány i v zemědělství, kde byl součástí různých pesticidů [10]. Příkladem takovýchto látek může být methylarsonát sodný (NaMeHAsO_3) známý pod zkratkou MSMA, nebo methylarsenát disodný ($\text{Na}_2\text{MeAsO}_3$), který je označován zkratkou DMSA. Nejen díky těmto antropogenním činnostem se arsen dostal do půd a vodních toků [7; 11]. V České republice je stanoven limit pro arsen v půdách Vyhláška č. 153/2016 Sb. o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a ochranu zemědělského půdního fondu, ve znění pozdějších předpisů. Hodnota limitu je pro běžné půdy stanovena na 20 mg/kg sušiny [12]. V Tab. 1 jsou kromě vybraných lokalit uvedeny i národní průměry (NP) vybraných států.

Tab. 1: koncentrace arsenu v půdách

stát	lokalita	mg/kg	metoda stanovení	zdroj
Čína	Xiangfen	20		[13]
	Shunyi	7,9	ICP-MS	[14]
	Tanggu	11		[15]
Švédsko	Stockholm	6,1	AAS (hydridová metoda)	[16]
Austrálie	NP	1,6		
Tanzanie	NP	1,9	ICP-MS	[17]
Nový Zéland	NP	3,7		
Brazílie	v blízkosti řeky Curu	0,4	ICP-OES	[18]
Indie	NP	99,1	AAS	[19]
Rakousko	Vídeň	8,1	ICP-MS	[20]

Do vodních organismů se arsen dostává z okolního prostředí, kterým je voda. Z tohoto důvodu je důležité sledovat i koncentrace tohoto metaloidu ve vodách. Důkazem tohoto tvrzení může být fakt, že se arsen nachází i v tělech vodních živočichů [21; 22; 23]. V České republice se sleduje vypouštění arsenu do odpadních vod z vybraných průmyslových a zemědělských odvětví. Limity jsou v rozmezí mezi 150 µg/l až 1 500 µg/l v závislosti na průmyslovém odvětví [24]. V Tab. 2 jsou uvedeny koncentrace arsenu ve vodních tocích a stojatých vodách v různých zemích.

Tab. 2: koncentrace arsenu ve vodách

stát	lokalita	µg/l	metoda stanovení	zdroj
Nigerie	řeka Ojo	30		
	řeka Badagry	10	AAS	[25]
	řeka Gbaji	1		
Bangladéš	řeka Bangshi	24	AAS	[26]
	řeka Meghna	24	ICP-MS	[27]
Německo	přehrada Aar	21,8		
	přehrada Driedorf	0,97	ICP-MS	[28]
	přehrada Klingenberg	15,8		

Rizikovitost tohoto kovu vyplývá z toho, že je kvalifikovaný jako karcinogen I. třídy a jeho kumulace v půdách nebo vodách může prostřednictvím potravinového řetězce vést až k jeho přenosu do lidských organismů [11; 29; 30]. V pitné vodě stanovila mezinárodní zdravotnická organizace WHO limit 10 µg/l a to i z důvodu, že se jedná o metaloid, který má velký potenciál poškodit jak lidské zdraví, tak životní prostředí [21; 31]. Zdravotní obtíže spojené s arsenem můžou vést k rakovině kůže, plic, močového měchýře, kardiovaskulárním onemocněním a selhání ledvin. Velmi rizikovou kategorií jsou děti, kdy při vystavení arsenu není výjimečné ani úmrtí kojence [32; 33; 34; 35]. Dle dostupné literatury se toxické vlastnosti arsenu mohou začít projevat od koncentrace 10 µg/l [36].

2.2 Kadmium

Kadmium je prvek, který je z uvedených kovů v zemské kůře zastoupen nejméně. Často se vyskytuje spolu s olovem a zinkem v sulfidických rudách, ve kterých se vyskytuje ve formě greenockitu (CdS) [7; 10]. Přirozeně se do životního prostředí dostává vulkanickou činností, při lesních požárech nebo větrnou erozí půdních částic [37]. Své uplatnění kadmium našlo v bateriích (Ni-Cd), ve slitinách, kde podobně jako zinek nachází uplatnění v ochranné povrchové úpravě. Dále se využívá v pigmentech, barvách nebo jako stabilizátor, čehož se využívá při ochraně PVC před působením tepelného, či ultrafialového záření. Uplatnění kadmia by mohlo být větší nebýt jeho rizikovitosti pro životní prostředí [7; 37]. Dříve bylo kadmium využíváno i jako pesticid a bylo nalezeno i ve fosforečnanových hnojivech [38]. Významný zdroj kadmia pro lidský organizmus představuje cigaretový kouř. Rostliny tabáku selektivně akumulují kadmium z půdy a je prokázáno, že hladina kadmia v krvi je u kuřáků vyšší než u nekuřáků [37; 39; 40]. Bioakumulace (ledviny) i nízkých koncentrací kadmia vede k rakovině a je spojována s oběhovými, neurologickými a dýchacími problémy [35; 41], neboť kadmium se může vázat na mitochondrie, čímž inhibuje buněčné dýchání [42]. Nebezpečná

koncentrace se pohybuje kolem 5,0 µg/l [43]. V České republice je stanoven limit pro kadmium v půdách Vyhláška č. 153/2016 Sb. ve znění pozdějších předpisů, a limitní hodnotou pro běžné půdy je 0,5 mg/kg sušiny [12]. V Tab. 3 jsou uvedeny koncentrace kadmia v jiných státech.

Tab. 3: koncentrace kadmia v půdách

stát	lokality	mg/kg	metoda stanovení	zdroj
Čína	Xiangfen	0,34		[13]
	Wulian	0,13		[44]
	Shunyi	0,14		[14]
	Tanggu	0,18	ICP-MS	[15]
	Peking	0,19		[45]
	Šanghaj	0,52		[46]
	Kanton	0,5		[47]
ČR	Brno	0,37	FAAS	[48]
	Ostrava	0,98	ET-AAS	[49]
Švédsko	Stockholm	0,4	ET-AAS	[16]
Austrálie	NP	0,04		
Tanzanie	NP	0,17	ICP-MS	[17]
Nový Zéland	NP	0,06		
Brazílie	v blízkosti řeky Curu	0,11	ICP-OES	[18]
Rakousko	Vídeň	0,5	ICP-MS	[20]

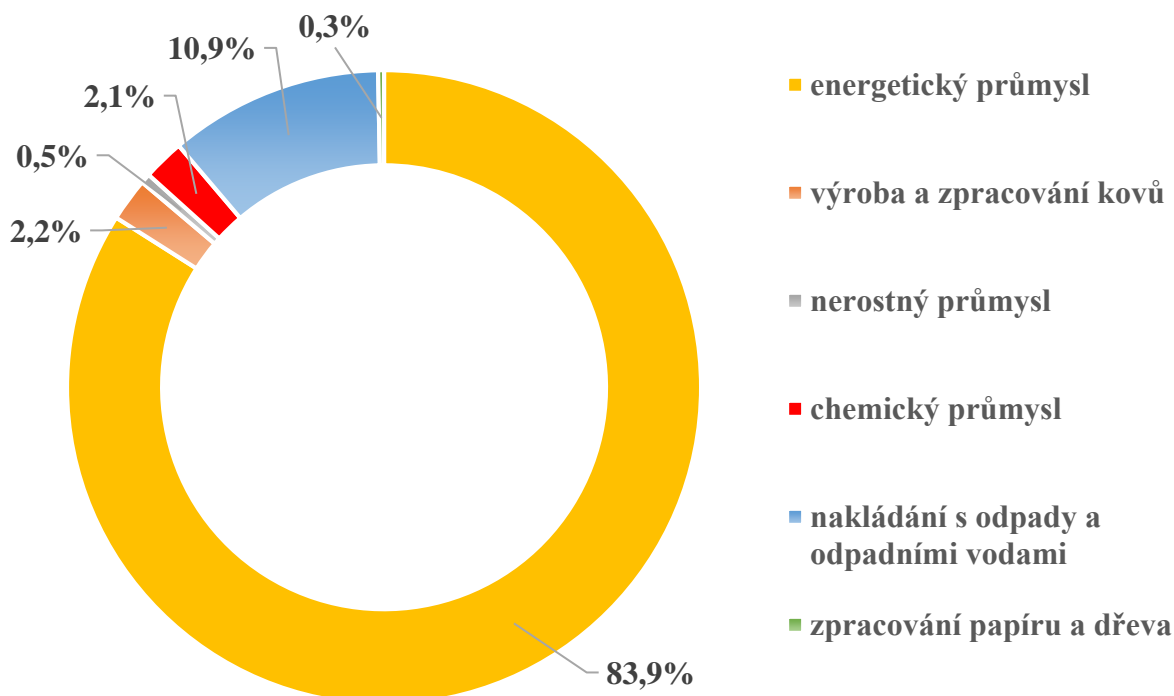
V pitné vodě stanovila mezinárodní organizace WHO limit 3 µg/l a české legislativní limity pro vypouštění kadmia v odpadních vodách z vybraných průmyslových a zemědělských odvětví se pohybují mezi 0,05 – 0,2 mg/l [24; 31]. Koncentrace kadmia v různých typech vod se liší v různých zemích světa, jak ukazuje Tab. 4.

Tab. 4: koncentrace kadmia ve vodách

stát	lokality	µg/l	metoda stanovení	zdroj
Etiopie	jezero Abaya	245	FAAS	[50]
Čína	vodovodní řád	0,41		[51]
	balená voda	<LOD	ICP-MS	
Irán	řeka Changjiang	1,21		[52]
	řeka Shahrood	2,9	FAAS	[53]
	řeka Derka	3,3		
Nigerie	řeka Ojo	140		
	řeka Badagry	360	AAS	[25]
Německo	řeka Gbaji	40		
	přehrada Aar	0,03		
	přehrada Driedorf	0,04	ICP-MS	[28]
Francie	přehrada Klingenberg	59,06		
	nádrž Etuefont (IV)	12,5	ICP-OES	[54]

2.3 Chrom

Chrom je prvek, který se běžně vyskytuje v zemské kůře převážně ve formě minerálů. Příklady těchto minerálů mohou být chromit (FeCr_2O_4), či krokoit (PbCrO_4). Ve stopových množstvích se dá nalézt i v drahokamech rubínu a smaragdu [7]. Oxidační stav chromu se sice může měnit od 0 do +VI, ale stabilní formy jsou pouze Cr (VI) a Cr (III). Chybí údaje o hydrolyze Cr (II), Cr (V) a Cr (IV), které jsou nestabilními formami chromu [10; 55]. Nejstabilnější oxidační stav chromu je Cr (III), který tvoří hexakoordinační oktaedrické komplexy interakcí s ligandy jakými mohou být močovina, amoniak, voda a organické ligandy obsahující dusík, kyslík či síru. Antropogenní a přírodní zdroje chromu výrazně znečišťují podzemní a povrchové vody [10; 56]. Chrom se ve velkém využívá ve výrobnách neželezných slitin, kde bývá využíván jako ochranná povrchová úprava, takzvané pochromování [7]. Dále nachází uplatnění i v koželužském, chemickém nebo papírenském průmyslu [57]. Na Obr. 1 jsou uvedeny procentuální emise chromu do vod v Evropské unii, podle průmyslového sektoru.



Obr. 1: procentuální vyjádření emisí Cr do vod v EU dle typu průmyslu [56]

Pokud jde o vliv na zdraví, tak je Cr (VI) daleko více škodlivý než Cr (III). Šestimocný chrom a jeho sloučeniny se totiž vyznačují karcinogenitou, mutagenitou a genotoxicitou [43; 58]. Za rizikovou koncentraci chromu je považována koncentrace kolem $100 \mu\text{g/l}$ [19]. Případná vysoká expozice chromu může způsobit poškození jater nebo ledvin. Dále bylo zjištěno, že větší riziko představuje přítomnost šestimocného chromu v půdě než chromu třímocného. Třímocný chrom je v půdě relativně nepohyblivý, a proto se považuje za méně závažný [38]. V České republice je stanoven limit pro chrom v půdách Vyhláška č. 153/2016 Sb. o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a ochranu zemědělského půdního fondu, ve znění pozdějších předpisů. Hodnota limitu je pro běžné půdy 90 mg/kg sušiny [12]. V Tab. 5 je vidět, že hodnota našeho limitu většinou nebývá překročena ani v jiných státech.

Tab. 5: koncentrace chromu v půdách

stát	lokalita	mg/kg	metoda stanovení	zdroj
Čína	Xiangfen	54,1	ICP-MS	[13]
	Wulian	56		[44]
	Tanggu	45		[15]
	Peking	60		[45]
	Šanghaj	108		[46]
ČR	Ostrava	4,3	FAAS	[49]
Švédsko	Stockholm	34	FAAS	[16]
Austrálie	NP	24		
Tanzanie	NP	28	ICP-MS	[17]
Nový Zéland	NP	13		
Brazílie	v blízkosti řeky Curu	18,6	ICP-OES	[18]
Indie	NP	4,6	AAS	[19]
Itálie	Neapol	11	XRF	[59]
Rakousko	Vídeň	36	ICP-MS	[20]

V pitné vodě stanovila mezinárodní organizace WHO limit 50 µg/l [31]. V České republice je chrom uveden ve vodním zákoně jako nebezpečná závadná látka a pro její vypouštění je zapotřebí mít povolení [60]. Legislativní rámec rozlišuje v případě vypouštění chromu do vodních médií dva ukazatele. První je celkový obsah chromu a zde se koncentrace pohybuje v rozmezí od 0,3 mg/l do 3,0 mg/l. V druhém případě se jedná o obsah šestimocného chromu, jehož limity se pohybují v rozmezí od 0,1 do 0,3 mg/l v závislosti na typu průmyslu [24]. Koncentrace chromu v různých typech přírodních vod je uvedena v Tab. 6.

Tab. 6: koncentrace chromu ve vodách

stát	lokalita	µg/l	metoda stanovení	zdroj
Etiopie	jezero Abaya	22	FAAS	[50]
	řeka Ojo	80		
Nigerie	řeka Badagry	50	AAS	[25]
	řeka Gbaji	1		
Bangladěš	řeka Bangshi	93	AAS	[26]
	řeka Meghna	45	ICP-MS	[27]
Německo	přehrada Aar	1,83	ICP-MS	[28]
	přehrada Driedorf	1,69		
	přehrada Klingenberg	2,27		
Francie	nádrž Etueffont IV	2 570	ICP-OES	[54]

2.4 Měď

Měď je prvek, který se běžně vyskytuje v přírodě jako kov, ruda nebo ve formě minerálů [10]. Příklady těchto minerálů mohou být chalkopyrit (CuFeS_2), chalkozin (Cu_2S), malachit ($\text{CuCO}_3(\text{OH})_2$), či kuprit (Cu_2O). Velké uplatnění mědi je v elektroprůmyslu jakožto výborný vodič elektrické energie. Dále se přidává do mincovních slitin, kde bývá obsažen se zlatem, či stříbrem. Měď nalezneme i ve speciálních slitinách nebo běžně dostupných slitinách jakými je bronz (měď a cín), či mosaz (měď a zinek) [7; 61]. Své uplatnění má měď i jako pesticidní přípravek, například ve vinicích, či sadech [10; 38]. Měď patří k esenciálním prvkům, proto je pro lidské zdraví nezbytné. Stopové množství mědi je pro lidský organismus nepostradatelné, protože zastává klíčovou roli jako kofaktor některých významných enzymů a podílí se na metabolismu železa v těle prostřednictvím ceruloplasminu [62; 63]. Měď je pro člověka esenciální, ale také toxická [64]. Nedostatek Cu (II) může způsobit arteriosklerózu a anémii, oproti tomu nadbytek Cu (II) v těle může vést k nemocem jako jsou Alzheimerova nebo Parkinsonova choroba [65]. Zdravotní obtíže při vystavení vyšším koncentracím se projevují zvracením, nevolností, průjmem či žaludečními křečemi [50]. Tyto problémy se mohou objevovat u koncentrace mědi od 1 000 $\mu\text{g/l}$ v závislosti na zdravotním stavu jedince [19]. Limit pro běžné půdy je v České republice stanoven na 60 mg/kg sušiny [12]. Jak je vidět v Tab. 7 národní průměry jsou u uvedených zemích několikanásobně nižší, avšak najdou se i výjimky jakou může být švédský Stockholm nebo italská Neapol, kde jsou hodnoty vyšší [16; 59].

Tab. 7: koncentrace mědi v půdách

stát	lokality	mg/kg	metoda stanovení	zdroj
Čína	Xiangfen	42,5		[13]
	Wulian	22		[44]
	Shunyi	22		[14]
	Tangu	33	ICP-MS	[15]
	Peking	34		[45]
	Šanghaj	59		[46]
	Kanton	63		[47]
ČR	Ostrava	10,8	FAAS	[49]
Švédsko	Stockholm	71	FAAS	[16]
Brazílie	v blízkosti řeky Curu	8,7	ICP-OES	[18]
Indie	NP	7,34	AAS	[19]
Itálie	Neapol	74	XRF	[59]
Rakousko	Vídeň	39,5	ICP-MS	[20]

V pitné vodě stanovila mezinárodní organizace WHO limit 2 000 $\mu\text{g/l}$ a limit v ČR pro vypouštění mědi v odpadních vodách z vybraných průmyslových a zemědělských odvětví se pohybuje mezi 0,3 – 1,0 mg/l [24; 31]. Jak ukazuje Tab. 8, koncentrace mědi se pohybují ve velkém rozptylu (od jednotek po stovky $\mu\text{g/l}$) v závislosti na lokalitě, kde byly tyto koncentrace stanoveny.

Tab. 8: koncentrace mědi ve vodách

stát	lokalita	μg/l	metoda stanovení	zdroj
Etiopie	jezero Abaya	28	FAAS	[50]
Čína	vodovodní řád	3,78	ICP-MS	[51]
	balená voda	1,77		
	řeka Changjiang	4,53		[52]
Irán	řeka Shahrood	21,1	FAAS	[53]
	řeka Derka	18,9		
Nigerie	řeka Ojo	130	AAS	[25]
	řeka Badagry	100		
	řeka Gbaji	10		
Německo	přehrada Aar	4,46	ICP-MS	[28]
	přehrada Driedorf	8,23		
	přehrada Klingenberg	10,44		
Francie	nádrž Etueffont IV	5 590	ICP-OES	[54]

2.5 Nikl

Nikl je prvek, který se běžně vyskytuje v zemské kůře, a to buď v ryzí podobě nebo ve formě rud. Příklady těchto rud mohou být gernierit – $(\text{Ni},\text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ nebo limonit – $(\text{Fe},\text{Ni})\text{O}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [7]. Nikl se vyskytuje v oxidačních stavech (-I), (I), (III) a (IV), ale ve svých sloučeninách existuje pouze ve stabilním oxidačním stavu (II) [66; 67]. Využívá se převážně na výrobu železných a neželezných slitin. Dále se uplatňuje jako součást korozivzdorných ocelí, kde má významné zastoupení. Uplatnění nalézá díky jeho vynikající tepelné a elektrické vodivosti v akumulátorových bateriích (Ni/Fe baterie) nebo jako katalyzátor při ztužování tuků [7; 10]. Nikl se do životního prostředí dostává především těmito třemi cestami: těžba a rafinace niklové rudy, nesprávná likvidace odpadu obsahující nikl a recyklace materiálu obsahujícího nikl [68]. Nikl, který vstupuje do životního prostředí se většinou nachází ve formě silikátů, oxidů, sulfidů, rozpustných sloučenin a v nejmenší míře jako nikl kovový [69]. Po zdravotní stránce je u niklu problém s jeho kumulací v těle, ta může být následně zodpovědná za kožní onemocnění, problémy s ledvinami, onemocnění krevního oběhu, plicní fibrózu, až rakovinu plic [38; 70; 71]. Jeho mobilita a potenciální biologická dostupnost je z uvedených kovů nejnižší [38]. V půdách se dá nikl nalézt jak v rozpuštěné formě, tak i v nerozpustné formě [68]. Limitní hodnota pro běžné půdy v Česku je stanovena vyhláškou na 50 mg/kg sušiny [12]. V Tab. 9 jsou uvedeny koncentrace niklu půdách v jiných státech.

Tab. 9: koncentrace niklu v půdách

stát	lokality	mg/kg	metoda stanovení	zdroj
Čína	Xiangfen	34,5	ICP-MS	[13]
	Wulian	24		[44]
	Shunyi	22		[14]
	Tanggu	33		[15]
	Peking	26		[45]
	Kanton	26		[47]
Švédsko	Stockholm	12,8	FAAS	[16]
Austrálie	NP	10		
Tanzanie	NP	17	ICP-MS	[17]
Nový Zéland	NP	8		
Brazílie	v blízkosti řeky Curu	12,2	ICP-OES	[18]
Indie	NP	5,62	AAS	[19]
Rakousko	Vídeň	28	ICP-MS	[20]

Mezinárodní organizace WHO stanovila limit pro nikl v pitné vodě na 70 µg/l a v české legislativě je nejvyšší mezní hodnota pro pitnou vodu stanovena na 20 µg/l, dle Vyhláška č. 252/2004 Sb., která stanovuje hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody ve znění pozdějších předpisů [31; 72]. Limit pro vypouštění odpadních vod s obsahem niklu se pohybuje v rozmezí 0,1 – 0,8 mg/l [24]. Riziková koncentrace niklu ve vodě je dle kolektivu kolem Berega již kolem koncentrace 70 µg/l [73]. Jak ukazuje Tab. 10, koncentrace niklu se poměrně zásadně liší v závislosti na lokalitě, kde byly tyto koncentrace stanoveny a s jakou historií je daná lokalita spojena. Z toho důvodu dosáhla nejhorších výsledků umělá vodní plocha Etueffont IV, která je zatížena vysokými koncentracemi těžkých kovů neboť slouží jako odvodňovací nádrž systému skládky odpadů a představuje riziko pro okolní biodiverzitu [54].

Tab. 10: koncentrace niklu ve vodách

stát	lokality	µg/l	metoda stanovení	zdroj
Čína	vodovodní řád	4,05	ICP-MS	[51]
	balená voda	0,99		
	řeka Changjiang	1,44		
Irán	řeka Shahrood	45,1	FAAS	[53]
	řeka Derka	34,2		
Nigerie	řeka Ojo	50	AAS	[25]
	řeka Badagry	80		
Německo	přehrada Aar	2,2	ICP-MS	[28]
	přehrada Driedorf	5,23		
	přehrada Klingenberg	41,97		
Francie	nádrž Etueffont IV	10 020	ICP-OES	[54]

2.6 Olovo

Olovo je prvek, který se vyskytuje ve velké míře v zemské kůře převážně ve formě minerálů. Příklady těchto minerálů mohou být cerusit (PbCO_3) nebo galenit (PbS). Dříve se olovo používalo na glazurování keramiky, nyní je využíváno především na výrobu olověných akumulátorů. Skvělou vlastností olova je, že velmi dobře odolává korozi, a proto bývá součástí různých slitin (např. olovo a antimon) [7; 74]. Očekává se, že stopy olova jsou přítomny v ropě, uhlí a dřevě. Přírodní procesy, jako jsou sopečné erupce, prach přenášený větrem a eroze, přispívají zanedbatelně k emisím olova do životního prostředí ve srovnání s lidskou činností. Těžba a tavení rudy, výroba produktů obsahujícího olovo, spalování uhlí, ropy a spalování odpadů, to vše jsou antropogenní zdroje olova [10]. Olovo se v prostředí nachází jak v anorganické, tak v organické formě. Anorganické sloučeniny olova se vyskytují převážně v prachu, půdě, či starých nátěrech. Oproti tomu organicky vázané olovo, převážně ve formě tetraethylolova, se běžně používalo jako antidetonátor v benzínu [75]. Čína zakázala používat olovnatý benzín v roce 2000, Česká republika ji následovala o rok později, avšak státy jako je Alžírsko jej přestaly vyrábět až po roce 2021 [76]. V dnešní době je již tetraethylolovo zakázané používat kvůli těkavosti, rozpustnosti v tucích a s tím souvisejícím prokazatelným dopadem na životní prostředí a živé organismy [77]. Podle nových zdravotnických studií může olovo v lidském těle zvyšovat riziko hypertenze, kardiovaskulárních onemocnění a poškozovat ledviny. U těhotných žen může vést až k potratu. U dětí mohou vysoké koncentrace olova způsobit kóma, křeče, a dokonce i smrt [78]. Koncentraci olova v půdě je celosvětově věnována velká pozornost, jak ukazuje Tab. 11. Zde stojí za zmínku hodnota u mexické oblasti Matehuala, kde probíhala výrazná těžební činnost těžkých kovů. Z toho důvodu je zde několikanásobně vyšší hodnota než v jiných oblastech [79]. Limitní hodnota pro půdy v České republice je upravena Vyhláška č. 153/2016 Sb., ve znění pozdějších předpisů na 60 mg/kg sušiny [12].

Tab. 11: koncentrace olova v půdách

stát	lokality	mg/kg	metoda stanovení	zdroj
Čína	Xiangfen	41		[13]
	Wulian	32		[44]
	Shunyi	20		[14]
	Tangu	48	ICP-MS	[15]
	Peking	40		[45]
	Šanghaj	71		[46]
	Kanton	109		[47]
ČR	Brno	26,2	ET-AAS	[48]
	Ostrava	28	FAAS	[49]
Švédsko	Stockholm	101	FAAS	[16]
Austrálie	NP	7		
Tanzanie	NP	12	ICP-MS	[17]
Nový Zéland	NP	11		
Brazílie	v blízkosti řeky Curu	25	ICP-OES	[18]

stát	lokalita	mg/kg	metoda stanovení	zdroj
Indie	NP	3,1	AAS	[19]
Itálie	Neapol	262	XRF	[59]
Rakousko	Vídeň	64	ICP-MS	[20]
Mexiko	Matchuala	358,1	XRF	[79]

Mezinárodní organizace WHO stanovila pro pitnou vodu limit 10 µg/l [31]. Tento limit převzala i česká legislativa Vyhláška č. 371/2023 Sb., ve znění pozdějších předpisů, čl. II, která zvedla limit pro olovo z 5 µg/l na 10 µg/l až do roku 2036 [72; 80]. Limity pro vypouštěné odpadní vody z průmyslových a zemědělských objektů se pohybují v závislosti na zaměření v rozmezí od 0,03 mg/l do 1,0 mg/l [24]. V Tab. 12 jsou uvedeny koncentrace olova ve vodních plochách různých států. Dle literatury se toxická koncentrace olova se pohybuje kolem 5,0 µg/l [81].

Tab. 12: koncentrace olova ve vodách

stát	lokalita	µg/l	metoda stanovení	zdroj
Etiopie	jezero Abaya	673	FAAS	[50]
Čína	vodovodní řád	1,34	ICP-MS	[51]
	balená voda	0,29		[52]
	řeka Changjiang	15,03		[53]
Irán	řeka Shahrood	10,2	FAAS	[53]
	řeka Derka	10,3		
Nigerie	řeka Ojo	50	AAS	[25]
	řeka Badagry	50		
	řeka Gbaji	1		
Německo	přehrada Aar	0,93	ICP-MS	[28]
	přehrada Driedorf	1,9		
	přehrada Klingenberg	10,98		
Francie	nádrž Etueffont IV	80	ICP-OES	[54]

2.7 Zinek

Zinek je esenciální mikronutrient, který se také běžně vyskytuje v zemské kůře ve formě minerálů. Příklady těchto minerálů mohou být kalamín ($ZnCO_3$) nebo sflerit (ZnS). Zinek je nedílnou součástí slitin ať už se jedná o typickou mosaz (měď a zinek) nebo jiné speciální slitiny. Využívá se jako antikoroziční úprava. Příkladem mohou být zinkové plechy, které se využívají na pokrývání střech. Dále se využívá na výrobu suchých článků, kdy nejčastěji používaná kombinace je uhlík se zinkem [7; 82]. Do životního prostředí se antropogenně dostává při těžbě a metalurgickým zpracování zinkových rud nebo při spalování uhlí v uhelných elektrárnách [83; 84]. Uhlé elektrárny, městský komunální odpad, spalování odpadních materiálů anebo eroze půdních částic, to vše jsou potenciální cesty vstupu zinku do životního prostředí [10]. Zinek je základním prvkem jak pro člověka, tak i rostliny, ale i přesto může být ve vysokých koncentracích škodlivý [82; 84]. Nadměrné množství zinku

může v těle inhibovat různé formy železa, což může narušovat krvetvorbu a vést k anémii v důsledku nedostatku železa v lidském těle [85; 86]. Běžné půdy v České republice by neměly obsahovat víc jak 120 mg/kg sušiny zinku [12]. V Tab. 13 jsou uvedeny koncentrace zinku v půdách jiných států.

Tab. 13: koncentrace zinku v půdách

stát	lokality	mg/kg	metoda stanovení	zdroj
Čína	Xiangfen	101,5	ICP-MS	[13]
	Wulian	73		[44]
	Shunyi	70		[14]
	Tanggu	136		[15]
	Peking	90		[45]
	Šanghaj	301		[46]
Švédsko	Stockholm	171	FAAS	[16]
Indie	NP	5,1	AAS	[19]
Itálie	Neapol	251	XRF	[59]
Rakousko	Vídeň	141	ICP-MS	[20]
Mexiko	Matehuala	390,9	XRF	[79]

Světová zdravotnická organizace ve své publikaci nespécifikuje limit pro zinek v pitných vodách a ani v české legislativě k pitné vodě není uveden limit pro pitnou vodu [31; 72]. Jediný limit, který ve Vyhláška č. 252/2004 Sb., která stanovuje hygienické požadavky na pitnou vodu, ve znění pozdějších předpisů je 3 mg/l (nejvyšší mezní hodnota) pro výdejní automaty [72]. U vypouštění odpadních vod z vybraných průmyslových a zemědělských odvětví se pohybují limity mezi 0,5 – 3,0 mg/l [24; 31]. Koncentrace zinku ve vybraných přírodních vodních plochách jsou uvedeny v Tab. 14.

Tab. 14: koncentrace zinku ve vodách

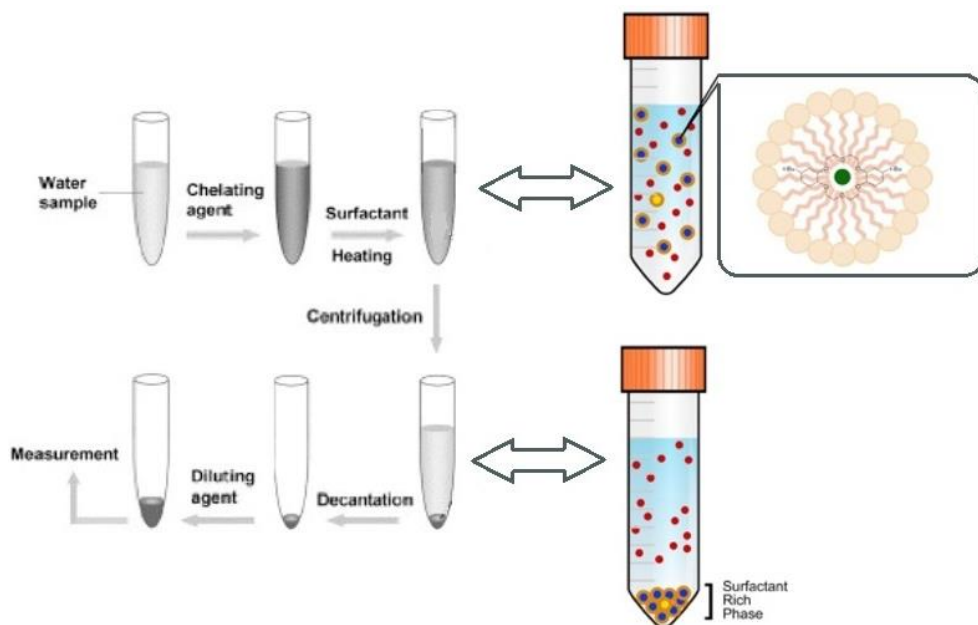
stát	lokality	µg/l	metoda stanovení	zdroj
Etiopie	jezero Abaya	18	FAAS	[50]
Čína	vodovodní řád	1,53	ICP-MS	[51]
	balená voda	1,45		[52]
	řeka Changjiang	13,67		[52]
Irán	řeka Shahrood	19,2	FAAS	[53]
	řeka Derka	20,5		
Nigerie	řeka Ojo	160	AAS	[25]
	řeka Badagry	110		
	řeka Gbaji	50		
Německo	přehrada Aar	69,25	ICP-MS	[28]
	přehrada Driedorf	1 105,5		
	přehrada Klingenberg	1 157,2		
Francie	nádrž Etuefont IV	5 520	ICP-OES	[54]

3 TYPY PREKONCENTRAČNÍCH METOD

Jak vyplývá z tabulek uvedených výše, koncentrace sledovaných kovů se v různých maticích liší avšak jejich koncentrace se mnohdy pohybuje na úrovni stopových koncentrací. Z toho důvodu, aby se tyto koncentrace daly úspěšně stanovit, je zapotřebí provést před samotnou detekcí nejprve účinnou prekoncentraci. Nejčastější prekoncentrační techniky, které se využívají pro stanovení sledovaných kovů jsou cloud point extrakce (CPE), koprecipitace, extrakce do pevné fáze (SPE) nebo extrakce kapalina-kapalina (LLE). Tyto základní prekoncentrační techniky a jejich uplatnění při stanovení vybraných rizikových prvků jsou popsány v následujících kapitolách.

3.1 Cloud point extraction (CPE)

K této extrakci dochází, když neiontový nebo amfoterní povrch aktivovaného činidla je nad kritickou micelární koncentrací (CMC). Při zahřátí na charakteristickou teplotu zvanou „cloud point temperature“ (teplota bodu zákalu) se původní roztok zakalí a dojde k zachycení iontů kovů do micel. Micely jsou povrchově aktivní molekuly působící jako organické rozpouštědlo, tak jak tomu je u extrakce kapalina-kapalina. Analyty jsou rozděleny mezi micely a vodnou část vzorku. Ionty kovů se zachytávají v povrchově aktivní části s obsahem chelatačního činidla, tvořené hydrofobními micelárními jádry, ve formě hydrofobních komplexů. Důležité u této metody je vytvoření stabilního komplexu. Nejčastější vazebné místo v micelle při použití techniky CPE je na hydrofobním jádře. Vyhodnocení rozdělovacího koeficientu je nezbytné pro kvantitativní hodnocení účinnosti CPE. Prekoncentrace je založena na separaci těžkého kovu z hydrofobní části micel pomocí konvekčních extrakčních metod [39; 87; 88].

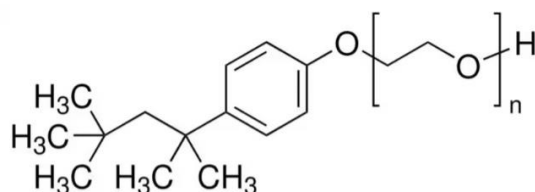


Obr. 2: princip CPE upraveno [dle 89; 90]

Schématické znázornění principu této metody můžete vidět na Obr. 2, kde se nejprve do vodného vzorku přidá chelatační činidlo, v dalším bodě se přidá povrchově aktivní látka a roztok se zahřívá, aby bylo dosaženo teploty bodu zákalu. V této fázi dochází k zachycení iontu kovu do struktury micel pomocí komplexních vazeb. Následně proběhne centrifugace

vzorku, kdy se zachycené ionty v micelách hromadí na dně zkumavky. Tato fáze se následně vyseparuje z roztoku a před analýzou dojde ke zředění vhodným rozpouštědlem, aby došlo ke snížení viskozity [90]. Následuje stanovení analytů, například technikami, které jsou uvedeny v Tab. 15.

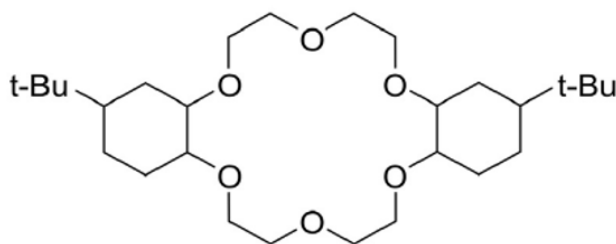
Výhodou této techniky je vysoká účinnost extrakce a vysoké prekoncentrační faktory. Nízká toxicita látek a ohleduplnost k životnímu prostředí. Další výhodou je, že běžně používané povrchově aktivní látky jsou cenově dostupné [39; 87]. Neiontogenní povrchově aktivní látka Triton X-114 (Obr. 3) je velmi často využíván v technice CPE, kvůli jeho nízké teplotě bodu zákalu (22–25 °C) a vysoké hustotě fáze bohaté na surfaktant. Účinnost CPE závisí na hydrofóbnosti ligandu a vytvořeného komplexu, na zdánlivých rovnovážných konstantách v micelárním mediu, na kinetice komplexu a na přenosu mezi fázemi [91; 92; 93].



Obr. 3: neiontogenní surfaktant Triton X-114 [94]

Tým kolem Luconiho se zabýval technikou CPE bez použití chelatačního činidla v povrchově aktivní látce. I přesto se mu povedlo zachytit ionty olova, protože povrchově aktivní látka tvořila kationtový komplex s $[Pb(OH)]^+$ pomocí polyoxyethylenové skupiny [88].

Tým kolem Guillaumea Blanchet-Chouinarda použil při prekoncentrační technice olova metodou CPE v kyselém roztoku jako chelatační činidlo 4',4''(5'')-di-*tert*-butyldicyclohexano-18-crown-6 (Obr. 4). Jako kationtovou povrchově aktivní látku pro tvorbu micel použil CTAB (cetyltrimethylammonium bromid) a neiontogenní povrchově aktivní látku Triton X-114. Tato metoda dosahuje mezí detekce kolem 1 $\mu\text{g/l}$, kdy jako instrumentální analytickou koncovku použil metodu optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) [89].



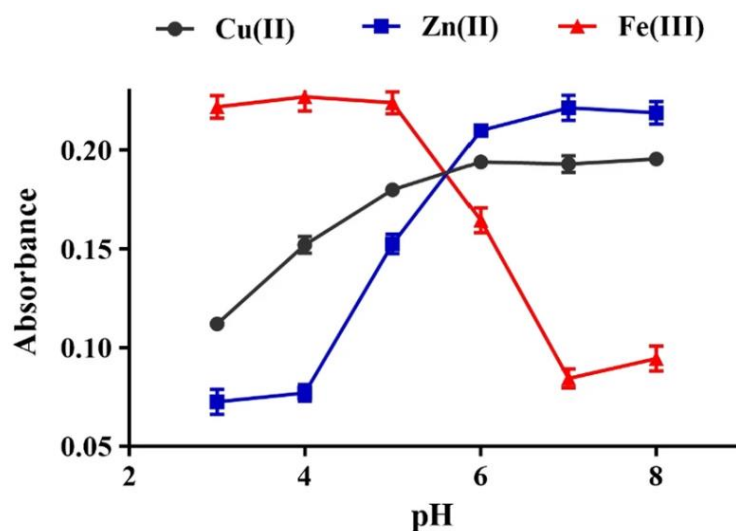
Obr. 4: strukturální vzorec 4',4''(5'')-di-*tert*-butyldicyclohexano-18-crown-6 [89]

Tým kolem Jolanty Borkowské-Burneckové ve své práci využil techniku cloud point extrakce pro detekci rizikových kovů. Její metoda byla založena na tvorbě hydrofobních komplexů kovových iontů s 5-Br-PADAP (2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminofenol) a PAN (1-(2-pyridylazo)-2-naftol), kdy následovala extrakce do fáze obsahující povrchově aktivní látku, neiontový tenzid Triton X-114. Metodu byla optimalizována pro olovo, kadmium,

chrom, měď, nikl a zinek. Meze detekce jsou uvedeny v Tab. 15. Vzorky byly analyzovány pomocí ICP-OES [95].

Tým kolem R. A. Portugala použil jako chelatační činidlo látku TAC, neboli 2-(2-thiazolylazo)-*p*-kresol. Ve své práci se zaměřil na stanovování kadmia a olova z pitné vody v brazilském městě Jaguaquara City. Další údaje o jejich mezích detekce jsou uvedeny v Tab. 15. Pro detekci kovů byla použita technika plamenové atomové absorpční spektrometrie (FAAS) [96].

Kolektiv čínských vědců kolem M. Xie vyvinul novou metodu prekoncentrace a stanovení mědi, zinku a železa ve vodách. Ve své práci využili jako chelatační činidlo 2-(5-brom-2-pyridylazo)-5-diethylaminofenol-tetrafenylborát (5-Br-PADAP-TPB). Studium vlivu pH bylo zjištěno, že optimální hodnota pH pro maximální extrakci mědi a zinku byla zjištěna při pH rovno 7. Oproti tomu železo dosahovalo maximální extrakce při hodnotě pH 4 jak lze vidět na Obr. 5. Právě hodnota pH hraje významnou roli při tvorbě kovového komplexu a následné extrakci. Díky tomuto zjištění dosáhli detekčních limitů pro měď 0,44 $\mu\text{g/l}$ a pro zinek 0,14 $\mu\text{g/l}$. Hodnoty prekoncentračních faktorů byly stanoveny pro měď 38,4 a pro zinek 39,0 [93].



Obr. 5: vliv pH na extrakci [93]

Tým E. L. Silvy se zabýval simultánní prekoncentrací mědi, zinku, kadmia a niklu. Jako chelatační činidlo byl použit 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (PAR), který reagoval s analyty za vzniku hydrofobních chelátů. Ty byly odděleny a koncentrovány v neiontogením tenzidu Triton X-114 [97].

Kolektiv kolem Shokrollaha vyvinul postup pro prekoncentraci iontů mědi pomocí techniky CPE. Jako komplexotvorné činidlo byl použit 4-(fenyldiazenyl)benzen-1,3-diamin (PDBDM). Fáze bohatá na povrchově aktivní látku byla rozpuštěna v methanolu, který byl okyselen 1 mol/l kyselinou dusičnou a následně stanovena na FAAS. Mez detekce mědi byla stanovena 0,6 $\mu\text{g/l}$ s hodnotou prekoncentračního faktoru 30. Vyvinutá technika byla použita i pro analýzu environmentálních vzorků [91].

Tab. 15: výčet vybraných prací s využitím techniky CPE

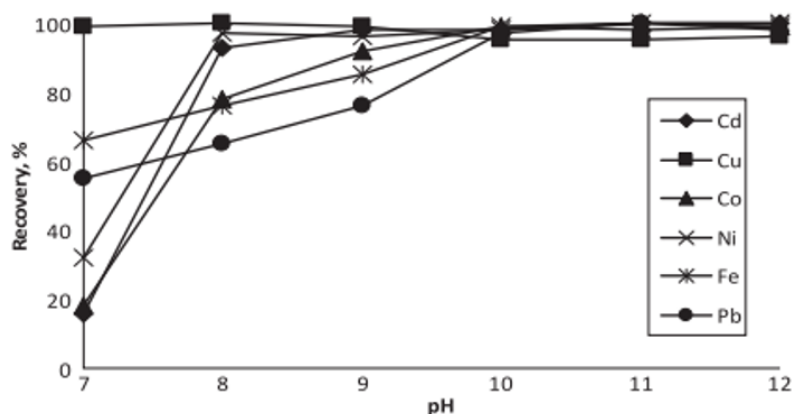
povrchově						
aktivní látka	chelatační činidlo	pH	prvek	LOD [$\mu\text{g/l}$]	detekce	zdroj
TTX-114	DtBuDCH ₁₈ C ₆	1	Pb	0,8	ICP-OES	[89]
			Pb	40,0		
			Cd	5,3		
TTX-114	5-Br-PADAP	10	Cr	2,5	ICP-OES	[95]
			Cu	2,6		
			Ni	14,0		
			Zn	4,7		
			Pb	69,0		
			Cd	4,0		
TTX-114	PAN	10	Cr	2,1	ICP-OES	[95]
			Cu	1,9		
			Ni	5,6		
			Zn	2,0		
TTX-114	TAC	10	Pb	1,10	FAAS	[96]
			Cd	0,08		
			Cr	0,003		
TTX-114	APDC	5,6	Cu	0,006	ET-AAS	[98]
			Ni	0,009		
			Pb	0,010		
			Cu	25		
			Cr	75		
TTX-114	8-HQ	7	Pb	167	FAAS	[99]
			Cd	16		
			Ni	130		
			Zn	35		
			Cu	1,2		
TTX-114	PAR	5	Zn	1,1	ICP-OES	[97]
			Cd	1,0		
TTX-114	PDBDM	10	Cu	0,6	FAAS	[91]
TTX-114	5-Br-PADAP-TPB	7	Cu	0,44	FAAS	[93]
			Zn	0,14		
TTX-114	NR	10	Cd	10	FAAS	[100]
		9	Pb	10		

3.2 Koprecipitace

Koprecipitace neboli spolusrážení, je jedna z dalších technik využívaných při prekoncentraci iontů těžkých kovů. Hlavním požadavkem na tuto techniku je, aby se dalo koprecipitační činidlo snadno oddělit od roztoku matrice. To může být provedené pomocí odstředění, filtrování, či promytí sraženiny. Navíc je žádoucí, aby koprecipitačním činidlem byla analyticky čistá a snadno dostupná látka. Výhodou této techniky je její rychlost, jednoduchost a skutečnost, že ionty analytu mohou být koncentrovány a zároveň odděleny od matrice. Jak organické, tak anorganické látky bývají použity jako účinná koprecipitační činidla pro analýzu stopových množství prvků. Další výhodou této techniky je nízká spotřeba organických rozpouštědel a vysoké hodnoty prekoncentračních faktorů [39; 87; 101].

Termín koprecipitace bez nosného prvku (CEFC), z anglického „carrier element-free coprecipitation“) označuje novější provedení koprecipitační techniky, která byla vyvinuta bez nutnosti použití nosného prvku. Díky tomu nedochází k adsorpci prvku z koprecipitačního činidla, což úspěšně eliminuje vzájemné interference se stanoveným prvkem a nenavysuže pozadí nosného prvku při analýze. Postupy CEFC mají podstatný vliv na separaci a prekoncentraci kovových iontů a odpovídají principům „zelené chemie“ [101; 102; 103; 104].

Na univerzitě Erciyes v Turecku vyvinuli metodu pro prekoncentraci mědi, kadmia, niklu a olova pomocí hydroxidu thalia. Jeden mililitr 0,1% roztoku obsahujícího thalium (nosný prvek) byl přidán k 25 ml vzorku obsahující tyto kovy. K úpravě pH byl použit 1 mol/l NaOH. Z Obr. 6 je vidět, že pro nejúčinnější průběh prekoncentrace je nutné mít hodnotu pH větší než 10. Po patnáctiminutové centrifugaci při 3 500 ot./min byla odstraněna vodná část a zbylá sraženina byla rozpuštěna v 0,5 ml koncentrované kyseliny dusičné. Objem byl následně upraven pomocí destilované vody na celkový objem 5 ml. Detekce byla provedena pomocí FAAS [105].



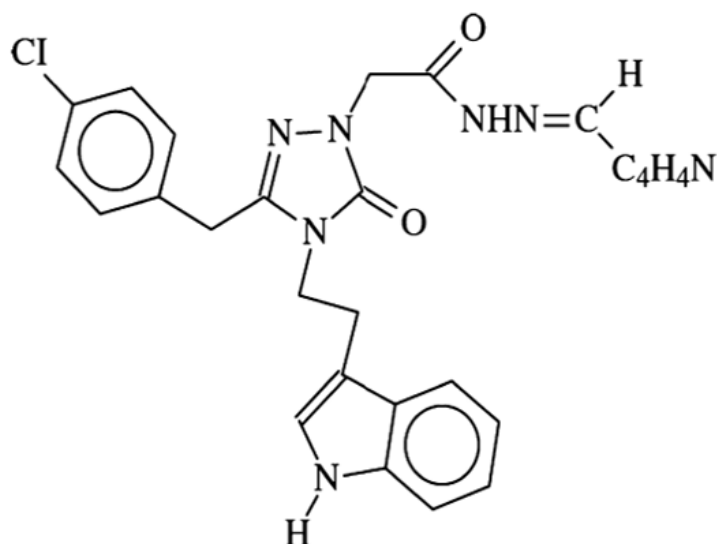
Obr. 6: vliv pH na návratnost kovů [105]

Tým kolem D. Citaka využil pro koprecipitaci kovových iontů oxid zinečnatý. Ke vzorku přidal oxid zinečnatý a upravil pH pomocí kyseliny chlorovodíkové a hydroxidu sodného, tak aby bylo v rozmezí od 2 do 10. Následně nechal odstředit vzorek při 3 500 ot./min po dobu 15 minut. Sraženina byla, tak jako v předchozím případě, rozpuštěna v 1 ml koncentrované kyseliny dusičné a celkový objem byl upraven na 2 nebo 10 ml pomocí deionizované vody. Stanovení probíhalo pomocí FAAS [106].

Soylak a Balgunes používali k prekoncentraci 1% roztok hydroxidu gadolinitého, který přidávali k 10 ml vzorku. Ve své práci se zabývali vlivem pH a ze získaných dat vyhodnotili jako optimální pH roztoku hodnotu 11. Pomocí hydroxidu sodného prováděli úpravu pH na optimalizovanou hodnotu. Roztok byl následně centrifugován při 3 000 ot./min po dobu deset minut. Vzniklá sraženina byla rozpuštěna v 1 ml 1 mol/l kyseliny dusičné. K závěrečnému stanovení byl využit plamenový atomový absorpční spektrometr PerkinElmer 3110 [107].

Kolektiv čínských výzkumníků kolem Han Sua používal na stanovení vybraných kovů (viz Tab. 16) hydroxid hořečnatý, avšak jejich postup byl odlišný. Po přidání koprecipitačního roztoku ke vzorku a přidání 500 μ l 22% roztoku hydroxidu amonného na úpravu pH nechali roztok 10 minut reagovat. V následujícím kroku byla provedena centrifugace při 8 000 ot./min po dobu 15 minut. Po skončení centrifugace byl odstraněn roztok nad sraženinou a ke sraženině byl přidán 1 ml 5% kyseliny chlorovodíkové a zředěn desetkrát Milli-Q vodou. Analytickou koncovkou byla hmotností spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem [108].

Koprecipitační činidlo ICOTPA (2-{4-[2-(1H-Indol-3-yl)ethyl]-3-(4-chlorbenzyl)-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-1-yl]-N'-(pyrrol-2-ylmethylidene)acetohydrazid)) použil ve své práci Duran, který u vzorku o objemu 50 ml nejprve upravil pH pomocí hydroxidu sodného a kyseliny chlorovodíkové na hodnotu 7,5. K takto připravenému vzorku přidal 2 ml 0,1% precipitačního činidla ICOTPA (viz. Obr. 7). Po dvaceti minutách, kdy činidlo reagovalo se vzorkem, proběhla centrifugace vzorku. Po centrifugaci byl slit roztok nad sraženinou a ta se následně rozpustila v 1 ml koncentrované kyseliny dusičné. Následovala analýza pomocí plamenové atomové absorpční spektrometrie [109].



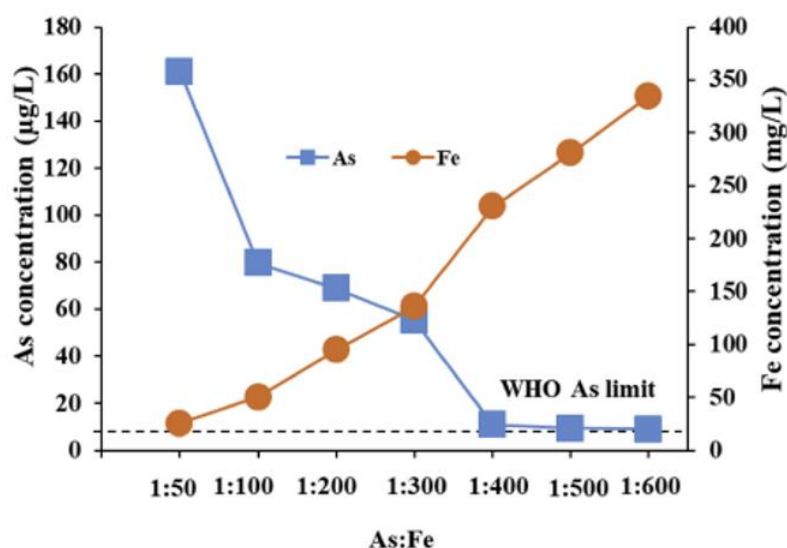
Obr. 7: vzorec koprecipitačního činidla ICOTPA [109]

Tým kolem D. S. K. Pekera použil pro koprecipitaci roztok obsahující hydroxid dysprosia (III). Pomocí toho roztoku chtěl prekoncentrovat ionty olova, niklu, mědi a kadmia. Ve své studii došel k závěru, že optimální pH pro jeho metodu se pohybuje v zásadité oblasti okolo hodnoty 11. Po úpravě pH a uplynutí reakčního času provedl centrifugaci a následně vzniklou

sraženinu rozpustil ve zředěné kyselině dusičné a analyzoval pomocí FAAS. Tuto metodu následně využil na stanovení těžkých kovů ve vzorcích kuchyňských solí [110].

Ardiniho kolektiv používal jako koprecipitační roztok pro stanovení těžkých kovů hydroxid hořečnatý, který autoři přidávali k roztoku vody. Úpravu pH prováděli pomocí koncentrovaného roztoku hydroxidu amonného. Následně vzorek minutu a půl intenzivně protřepávali a po 3 minutách stání jej dali centrifugovat po dobu 3 minut při 3 000 ot./min. Vzniklá sraženina byla rozpuštěna v 5 ml 1% kyseliny dusičné a roztok byl analyzován pomocí ICP-MS [111].

Australský tým kolem Tanjina Nura se zabýval odstraněním arsenu z vody koprecipitací se železem. Jako koprecipitační roztok si zvolil roztok heptahydrátu síranu železitého (zelená skalice), který byl přidán ke vzorku vody obsahující arsen. Vzniklý roztok byl třepán na třepače po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě (23 °C). Po uplynutí času byl roztok přefiltrován přes filtrační papír. Pro analýzu účinnosti koprecipitace byla použita instrumentace ICP-MS. Bylo zjištěno, že při vyšším poměru arsenu k železu docházelo ke koprecipitaci arsenu, jak ukazuje Obr. 8. Graf je sestrojen pro počáteční koncentraci arsenu ve vzorku 500 µg/l [112].



Obr. 8: vliv nárůstu poměru As:Fe na odstranění As ze vzorku vody [112]

Mehmet Tufekci se svými kolegy objevili nový koprecipitační roztok pro stanovení těžkých kovů. Ke vzorku bylo přidáno 600 µl 0,5% (w/v) koprecipitačního roztoku Mo(VI)-DDTC (Mo(VI)-diethyldithiokarbamat). Pro úpravu pH na hodnotu 4,5 byla použita kyselina dusičná a hydroxid sodný. Po desetiminutovém stání roztoku byla provedena centrifugace při 2 750 ot./min po dobu 15 minut. Sraženina, která ulpěla na dně centrifugační zkumavky, byla následně rozpuštěna koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Podle autora je tento postup po drobných úpravách použitelný na různé pevné, či kapalné vzorky (dětské výživy, mořská voda atd.) [113].

Wang a spol. vyvinuli metodu na stanovení arsenu pomocí koprecipitace krystalů oxidu hořečnatého. K roztoku, který obsahoval arsen, se po přefiltrování přidalo 1,5 mg krystalů oxidu hořečnatého. Tato směs se dala na patnáct minut do ultrazvukové lázně. Následovalo

odstředění v odstředivce při 10 000 ot./min po dobu 5 minut. Roztok nad sraženinou byl opatrně vylit a vzniklá sraženina se pak rozpustila ve 100 μ l 1 mol/l kyseliny dusičné. Následovala analýza pomocí atomového absorpčního spektrometru s elektrotermickou atomizací [114].

Práce A. A. Goudy se zabývala CEFC metodou pro stanovení chromu, mědi, olova a zinku. Jako precipitační činidlo byl použit roztok 0,2% (w/v) APSAL (4-(2-hydroxybenzylidenamino)-1,2-dihydro-2,3-dimethyl-1-fenylpyrazol-5-on). pH roztoku bylo upraveno pomocí pufrčního roztoku na hodnotu 7,0. Poté co se roztok nechal 10 minut stát, byl následně centrifugován při 3 500 ot./min po dobu 15 minut. Vzniklá sraženina ulpěla na stěnách centrifugační zkumavky, a proto byla rozpuštěna v 1 ml koncentrované kyseliny dusičné. Konečný objem byl doplněn na 5 ml deionizovanou vodou a analyty byly analyzovány pomocí plamenového atomového absorpčního spektrometru [115].

Kolektiv kolem M. Mabrouka separoval a prekoncentroval kobalt, měď, nikl a zinek ze vzorků životního prostředí pomocí nového koprecipitačního činidla bez nosného prvku 4-(5-brom-2-hydroxybenzylidenamino)-N-(pyrimidin-2-yl)-benzensulfonamidu (BHBAPBS). Pomocí pufrčního roztoku upravili pH na hodnotu 7,0. Po desetiminutovém stání byl roztok odstředěn při 4000 ot./min. Sraženina byla před analýzou rozpuštěna v 1 ml koncentrované kyseliny dusičné a poté analyzována pomocí FAAS [102].

Tab. 16: výčet vybraných prací, ve kterých byla použita koprecipitace při stanovení PTE

	koprecipitační činidlo	prekoncentrační faktor	pH	prvek	LOD [$\mu\text{g/l}$]	detekce	zdroj
koprecipitace	hydroxid thalický	120	7-8	Cu	0,51	FAAS	[105]
			10-12	Ni	1,41		
			11,0	Pb	1,60		
			12,0	Cd	0,10		
	hydroxid zirkoničitý	25	8-9	Pb	2,50	FAAS	[106]
				Ni	1,05		
				Cu	1,55		
	hydroxid gadolinitý	25	11,0	Pb	12	FAAS	[107]
			12,0	Cu	3		
	hydroxid hořečnatý	-	12,0	Zn	20,8	ICP-MS	[108]
				Cu	66,7		
	hydroxid dysprositý	250	12,0	Pb	21,1	FAAS	[110]
				Ni	24,0		
				Cu	22,0		
				Cd	14,1		
	hydroxid hořečnatý	-	neuveđeno	Cr	0,02	ICP-MS	[111]
Pb				2,10			
Zn				0,19			
Mo(VI)-DDTC	150	4,0	Pb	2,2	FAAS	[113]	
	200	8,0	Zn	0,2			
krystaly MgO	13	4,0	Cd	0,1	ET-AAS	[114]	
		5-6	As	0,087			
směs kobaltu a pyrrolidin dithiokarbamátu	-	8,0	Pb	0,0015	ET-AAS	[116]	

	koprecipitační činidlo	prekoncentrační faktor	pH	prvek	LOD [$\mu\text{g/l}$]	detekce	zdroj
carrier element-free coprecipitation (CEFC)	APSAL	100	8,0	Cr	0,2	FAAS	[115]
				Cu	0,5		
				Pb	1,2		
				Zn	0,7		
	BCP	25	9-10 10,0 9,0 9-10	Cu	0,80	AAS	[117]
				Pb	3,08		
				Zn	0,28		
				Cr	1,82		
	ICOTMA	-	7,0 8,0 7,0	Pb	0,86	FAAS	[103]
				Cr	2,06		
				Cu	0,56		
	BHBAPBS	100	7,0	Cu	2,4	FAAS	[102]
				Ni	2,7		
				Zn	2,2		
MITA	125	7,0	Pb	1,32	FAAS	[118]	
			Cu	0,47			
ICOTPA	125	7,5	Ni	0,82	FAAS	[109]	
			Cu	1,73			
CADION	-	8,0	Cr	90	FAAS	[119]	
			Pb	60			
CTAB	10	10,0	Cd	0,61	FAAS	[120]	
			Cr	16,80			
			Cu	1,36			
			Pb	4,30			

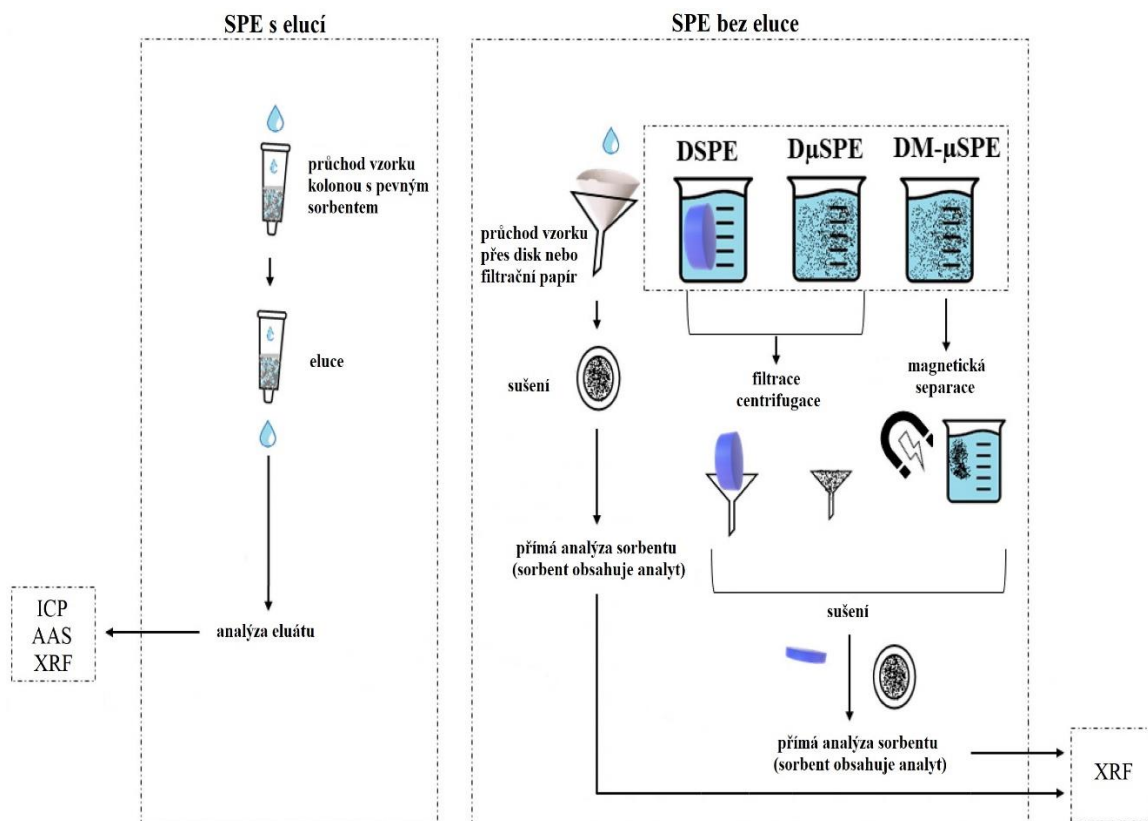
3.3 Solid phase extraction (SPE)

Extrakce do pevné fáze je konvenční metodou, která je založena na mechanismu selektivní adsorpce, která může rychle a efektivně adsorbovat a desorbovat vybrané ionty z vodné fáze [121]. Sorpční materiál pevné fáze hraje v procesu extrakce klíčovou roli, protože určuje účinnost extrakce, její rychlost a selektivitu. Se vznikem různých nových nanomateriálů jako jsou oxid titaničitý, oxid hlinitý, magnetické oxidy železa, uhlíkaté nanomateriály (jako jsou fullereny, uhlíkové nanotrubičky, grafen nebo oxidy grafenu) [122], kov-organické komplexy nebo hybridy nanomateriálů jsou v dnešní době velmi populární, a proto jsou často zkoumány v rámci různých výzkumů. Tyto materiály mají výjimečné vlastnosti jako je velký specifický povrch, vysoká adsorpční kapacita (viz Tab. 17) nebo jejich snadná modifikace. Principiálně technika SPE zahrnuje distribuci rozpuštěných látek mezi kapalnou (matrice vzorku nebo rozpouštědlo s analyty) a pevnou fází (sorben) [90]. Základním předpokladem pro úspěšnou extrakci je kontakt kapalného vzorku s adsorbentem, který je schopný zadržet požadovaný kov [39; 87].

Tab. 17: adsorpční kapacita vybraných adsorbentů

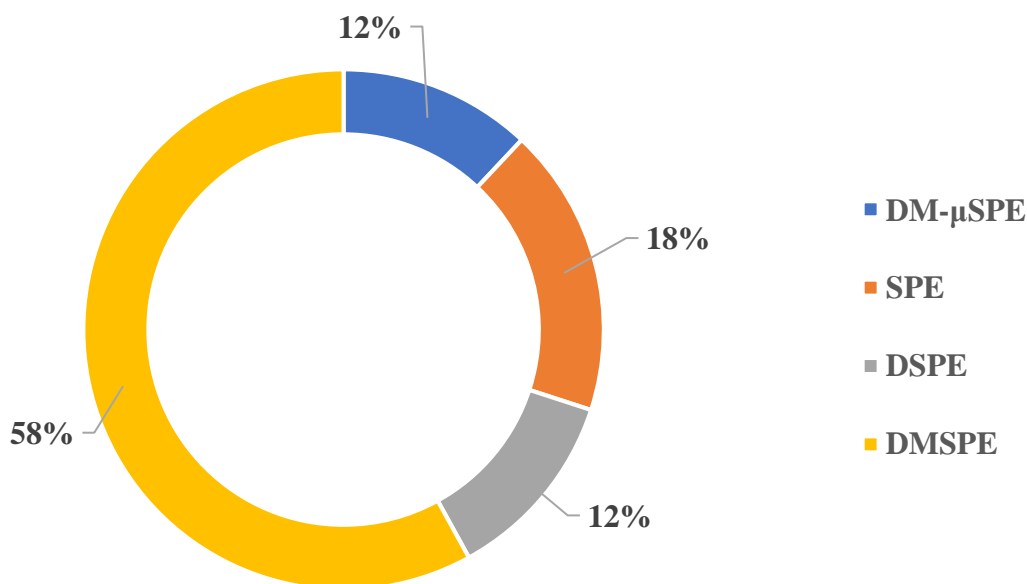
kov	adsorbent	adsorpční kapacita [mg/g]	zdroj
olovo	Polyrhodanin/ MWCNTs	8 118,0	[123]
měď	GO (PVP-rGO)	1 689,0	[124]
chrom	GSC	2 859,0	[125]
zinek	PAMAM/CNT	470,0	[126]
nikl	PMDA-SG	33,4	[127]
arsen	PAMAM/CNT	432,0	[126]

Technika extrakce do pevné fáze se dá rozdělit na dvě části. První případ je, že zachycený analyt v pevné fázi se z této fáze uvolní pomocí elučního činidla a následně je analyzován v kapalně fázi pomocí technik typu AAS, ICP nebo XRF. Druhý případ vychází z předpokladu, že k eluci z pevné fáze nedochází a vzorek je po provedení separační a prekoncentrační techniky extrakce do pevné fáze vysušen a následně analyzován nejčastěji pomocí technik XRF jak schematicky ukazuje Obr. 9 [128].



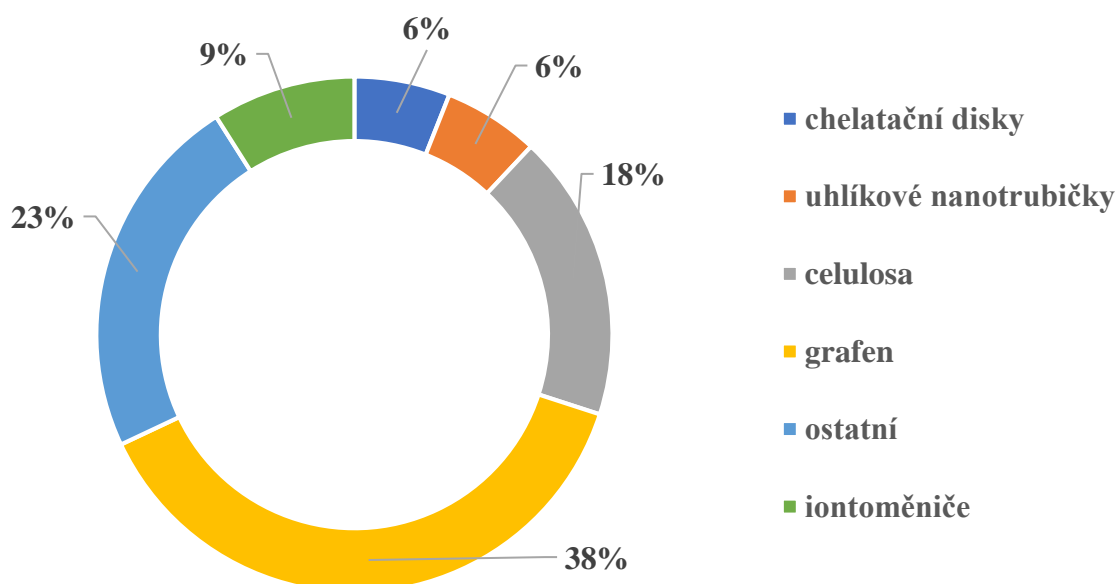
Obr. 9: rozdělení techniky SPE [dle 128]

Velmi účinné jsou modifikované techniky extrakce do pevné fáze, při kterých dochází k dispergování pevné fáze v roztoku vzorku pomocí ultrazvuku nebo míchání. Tato technika bývá označována jako disperzní extrakce pevnou fází (DSPE) [129]. Dispergované adsorbenty, které mají průměry v rozsahu od μm do mm , jsou označovány jako disperzní mikroextrakce v pevné fázi (DMSPE) [130; 131]. Obdobou této techniky je disperzní magnetická mikroextrakce v pevné fázi (DM- μSPE), která používá disperzní sorbenty o průměrech v řádu nanometrů. Ty navíc po interakci se vzorkem, po promíchání a separaci v pevné fázi reagují na magnetické pole [132; 133; 134]. Toto rozdělení je graficky znázorněno na Obr. 9. Zatím co běžně popsané postupy SPE s elucí využívají větší hmotnost adsorbentu, DSPE využívá množství pevné fáze v rozmezí miligramů až gramů. Mikro metody typu DMSPE a DM- μSPE pracují s množstvím adsorbentu v rozsahu miligramů až mikrogramů. Všeobecně se dá říci, že čím menší je hmotnost pevné fáze, tím menší je potřebný objem vzorku k dosažení adekvátní citlivosti stanovení [128]. Na Obr. 10 je vytvořený graf z databáze Scopus, který ukazuje procentuální četnost zastoupení těchto modifikací extrakce na pevné fázi ve vědeckých pracích v posledních dvaceti letech.



Obr. 10: různé modifikace SPE, dle databáze Scopus [135]

Sorbenty sloužící k prekoncentraci mohou být různě chemicky upravovány pomocí komplexotvorných nebo chelatačních činidel. Příkladem sorbentů jsou různé nanomateriály [136], uhlíkaté materiály (uhlíkové nanotrubičky, porézní uhlík nebo fullereny) [122], oxid grafenu (GO) [137], oxid křemičitý [138], přírodní sorbenty [139], různé iontoměniče [140; 141], které mohou být vhodně modifikovány, aby bylo dosaženo co nejlepších výsledků [39, 87]. Na Obr. 11 je uvedeno procentuální četnost jednotlivých sorbentů ve vědeckých pracích dle databáze Scopus.



Obr. 11: sorbenty použité k prekoncentraci metodou SPE, dle databáze Scopus [135]

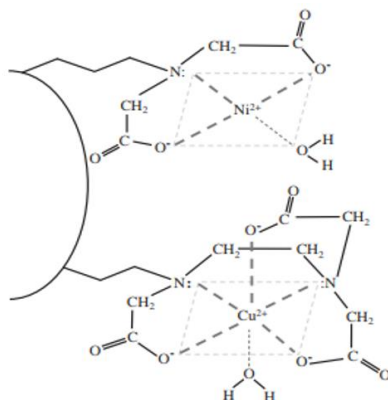
Zawisza modifikoval oxid grafenu následujícím způsobem. Ke 3 g oxidu grafenu přidali 1,5 g dusičnanu sodného a 69 ml kyseliny sírové. Takto vzniklou směs chladili na 0 °C za použití ledu. Poté se přidalo 9 g manganistanu draselného a směs se za neustálého míchání zahřívala na 35 °C po dobu 12 hodin. Následovalo ochlazení na laboratorní teplotu a přidavek 3 ml 30% peroxidu vodíku se 400 g ledu. Následně se použila odstředivka na oddělení reakční směsi. Pevný podíl byl purifikován 10% kyselinou chlorovodíkovou, následně 5% HCl a nakonec vodou. Následuje suspendace pomocí ultrasonifikace, která byla následovaná centrifugací. Výsledný produkt se sušil při 100 °C. Do 50 ml vzorku se přidalo 200 µl suspenze GO-EDA (oxid grafenu modifikovaný ethylendiaminem) o koncentraci 10 mg/ml. Hodnotu pH upravili na 8 a směs začali míchat magnetickým míchadlem po dobu 5 minut. Následovala filtrace pomocí vakuové filtrační aparatury. Filtr následně sušili pod infračervenými lampami. Vzorek byl měřen pomocí energiově disperzní rentgenofluorescenčního analyzátoru (EDXRF) [142].

Oxid grafenu je výchozí látkou pro syntézu GO-IDA (oxid grafenu modifikovaný kyselinou iminodioctovou). Do reakční baňky se přidá 1 g oxidu grafenu, 160 ml SOCl₂ a 5 ml tetrahydrofuranu a směs se míchá po dobu 24 hodin při teplotě 70 °C pod argonovou atmosférou. Poté se přebytek SOCl₂ odstraní za sníženého tlaku při teplotě 50 °C ve vakuové odparce. Poté se přidá roztok připravený z 10 g hydrochloridu dimethyl-2,2'-iminodiacetátu, který je rozpuštěný ve 100 ml dimethylformamidu. Po přidavku se pokračuje v míchání směsi při 70 °C po dobu 48 hodin. Následně se pevný zbytek oddělí odstředěním a několikrát se promyje směsí ethanol:voda (1:1) aby se odstranil přebytečný hydrochlorid dimethyl-2,2'-iminodiacetátu. Produkt se redisperguje sonifikací a následně se z něj po centrifugaci (5 000 ot./min po dobu 5 minut) získá pevná látka, která se sušila při 60 °C. Poté se provedla hydrolyza pomocí 80 ml 2 mol/l kyseliny chlorovodíkové. Vzniklá suspenze se míchá při 50 °C po dobu 10 hodin opět pod argonovou atmosférou. Syntetizovaný GO-IDA je následně odstředěn a promýván vodou do neutrálního pH a pak je sušen při 70 °C v peci. Takto připravený 1 mg GO-IDA se přidá k 50 ml vodného vzorku. Úprava pH proběhla pomocí 0,1 mol/l hydroxidu amonného na hodnotu 6,5, to vše probíhalo za laboratorní teploty. Vzniklá suspenze se míchala při 700 ot./min po dobu 20 minut. Po uplynutí času byl vzorek přefiltrován za sníženého tlaku přes membránový filtr (0,22 µm). V dalším kroku dochází k sušení absorbovaných kovů a následně dochází k analýze pomocí techniky EDXRF. Detekční limity jsou uvedeny v Tab. 18 [143].

Kolektiv kolem Suna prekoncentruje kovy uvedené v Tab. 18 pomocí koprecipitačně připraveného Fe₃O₄-GO (oxid grafenu modifikovaný oxidem železnato-železitým). Nejprve se připraví reakční směs smícháním dusičnanu sodného, manganistanu draselného a koncentrované kyseliny sírové v ledové lázni. Následně se pozvolna přidává grafitový prášek za intenzivního míchání. Směs se udržuje při 4 °C po dobu 24 hodin. Poté se směs převedla do olejové lázně, kde je dalších 30 minut a poté se do směsi přidá voda a směs se přivede k varu a nechá vařit po dobu 15 minut. Po snížení teploty je pomalu přidáván 30% peroxid vodíku. Směs se odstředí, promyje 5% kyselinou dusičnou a suší v sušárně při 60 °C po dobu 6 hodin. K oxidu grafenu byl přidán chlorid železitý a chlorid železnatý a směs byla zahřata na 50 °C pod dusíkovou atmosférou. V dalším kroku se pomalu přidával roztok amoniaku pro precipitaci Fe²⁺ a Fe³⁺ iontů. Po intenzivním míchání se roztok ochladí

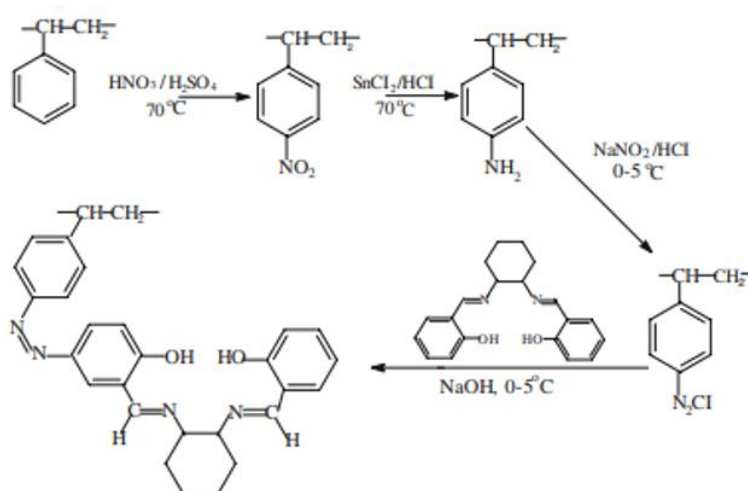
na laboratorní teplotu. Na tmavě černý roztok je aplikováno magnetické pole pro oddělení $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-GO}$ [144].

Pryskyřice Nobias-chelate PA1 obsahuje funkční skupiny IDA (kyselinou iminodioctová) a EDTA (ethylendiamintetraoctová kyselina), což z ní činí výbornou chelatační pryskyřici kovů. Před jejím použitím je jí zapotřebí dvakrát promýt methanolem a čtyřikrát MQ-vodou. Následně se naplní sloupec pryskyřicí a tento sloupec se nechá přes noc v 0,1 mol/l kyselině dusičné. Na kondicionování pryskyřice byl použit 0,05 mol/l octan amonný, k eluci byla použita 1 mol/l HNO_3 a k vyčištění kolony byla použita 6 mol/l kyselina chlorovodíková. Struktura pryskyřice je znázorněna na Obr. 12 [145].



Obr. 12: pryskyřice Nobias-chelate PA1 [145]

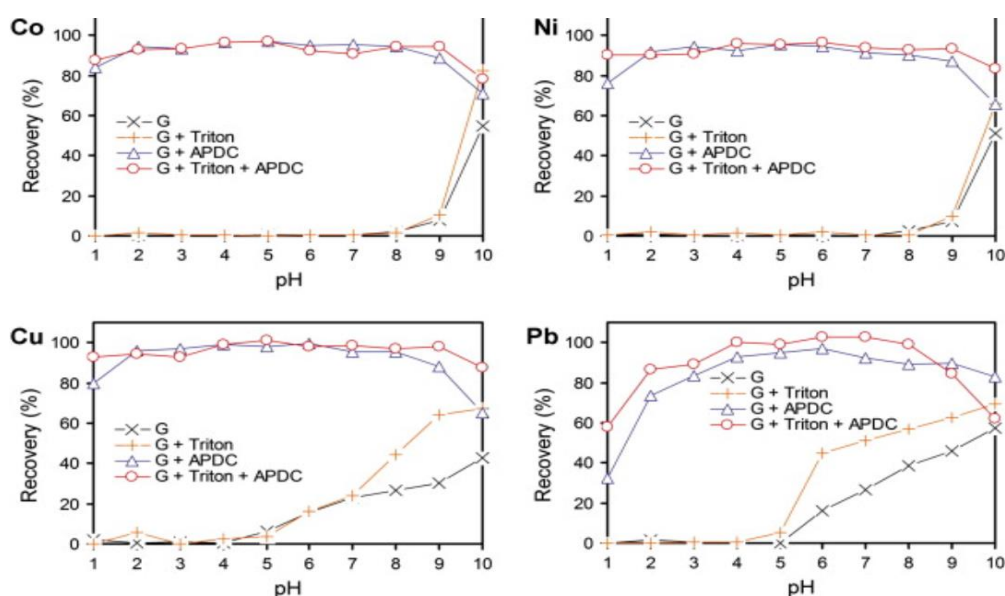
Pryskyřice typu Amberlite XAD jsou sférické polymery polystyrenu, které jsou zasítovány. Pro zlepšení jejich sorpčních vlastností bývají velmi často tyto pryskyřice funkcionalizovány různými funkčními skupinami. Takto byla upravena pryskyřice Amberlite XAD-4 pomocí N,N-bis(salicyliden)cyclohexanediaminu. Tato úprava je popsána pomocí rovnic na Obr. 13. Takto upravená pryskyřice byla vyzkoušena na separaci mědi, niklu a olova. Meze detekce, pH vzorku a další informace jsou uvedeny v Tab. 18 [146].



Obr. 13: syntéza a chemická struktura pryskyřice Amberlite XAD-4 po modifikaci [146]

Karina Kocotová a Rafal Sitko se věnovali ve své práci prekoncentraci kobaltu, niklu, mědi a olova ze vzorků vody pomocí disperzní mikroextrakce v pevné fázi (DMSPE) ve spojení

s EDXRF. Pevná fáze se skládala z grafenu, pyrrolidindithiokarbamátu amonného (APDC) a povrchově aktivní látky Triton-X-100. Studovali vliv pH na návratnost sledovaných analytů při různém kombinování činidel (viz. Obr. 14). Zjistili, že jako neoptimálnější se zdá kombinace všech tří činidel při hodnotě pH 5, i přesto, že Triton-X-100 neovlivňuje výtěžnost, ale výrazně zlepšuje opakovatelnost. Pomocí surfaktantu se jim podařilo potlačit hydrofobní vlastnosti grafenu díky čemu se jim podařilo vytvořit stabilní homogenní suspenzi i po dobu 24 hodin. Bez surfaktantu viditelně docházelo k sedimentaci grafenu. I díky tomuto optimalizovanému parametru byly schopni dosáhnout velmi pěkných prekoncentračních faktorů, pohybující se v rozmezí od 400 do 2 500. Meze detekce byly stanoveny pro kobalt 0,08 $\mu\text{g/l}$, pro nikl 0,07 $\mu\text{g/l}$, pro měď 0,08 $\mu\text{g/l}$ a pro olovo 0,20 $\mu\text{g/l}$ [147].



Obr. 14: vliv pH na výtěžnost pro jednotlivé kovy, při různém složení [147]

Tým kolem Hagiwary se zabýval separací anorganického arsenu v pitné vodě pomocí SPE techniky s extrakčními disky. Jejich postup zahrnoval i separaci olova, neboť jako detekční techniku použili WDXRF a slabinou XRF technik je překryv spektrálních linií Pb La a As Ka. Aby eliminovali tuto slabinu XRF techniky nejprve nechali vzorek vody přefiltrovat přes chelatační disk, který odstranil ionty olova a suspendované látky. As (III) a As (V), které byly částečně také adsorbovány na tomto disku, byly následně eluovány pomocí roztoku hydroxidu sodného o pH 13 a takto získaný eluát byl přidán k filtrátu. Jeho pH bylo upraveno na pH 2-3 pomocí kyseliny chlorovodíkové. Následně byl přidán mililitr roztoku APDC, který byl míchán po dobu 2 minut za vzniku komplexu As(III)-PDC. Poté se nechal roztok projít přes PTFE filtr, který zachytil As(III) a pod tímto filtrem byl druhý filtr ze ZrCa-CED, který zachytil As (V). Následně byla provedena analýza obou filtrů pomocí WDXRF [141].

Tým kolem Ş. Tokalıoğlu syntetizovali magnetický mezoporézní uhlík, který jako první použili ve formě sorbentu pro magnetickou disperzní mikroextrakci tuhými fázemi (MD- μSPE). Ve své práci charakterizovali svůj sorbent i pomocí adsorpční kapacity, která byla pro měď stanovena na 19,4 mg/g a pro olovo 31,3 mg/g. Svůj postup aplikovali na vzorky vod a dosáhli velmi dobrých mezí detekce a prekoncentračních faktorů (PF) pro měď 0,87 $\mu\text{g/l}$ (PF = 83) a olovo 2,8 $\mu\text{g/l}$ (PF = 167) [148].

Tab. 18: výběr prací zabývajících se prekoncentrační technikou SPE ke stanovení PTE

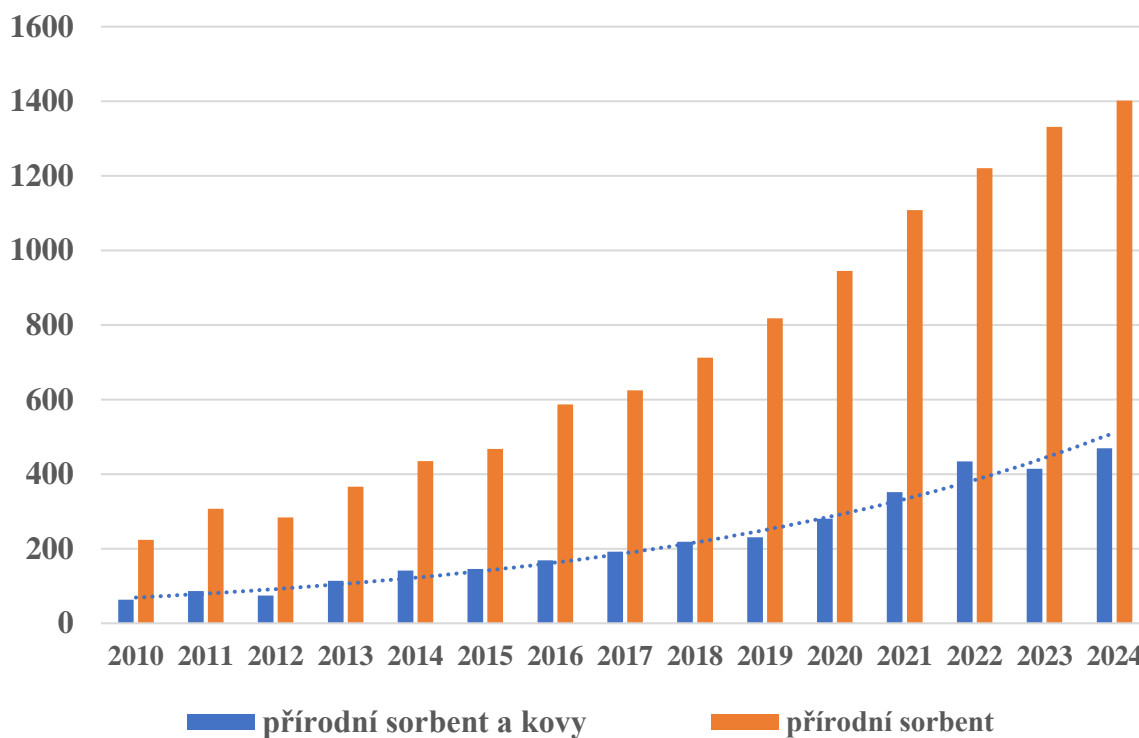
technika	sorbent	funkcionalizace	eluční roztok	pH roztoku	prvek	LOD [μg/l]	detekce	zdroj
DMSPE	oxid grafenu	EDA	-	8	Ni	0,07	EDXRF	[143]
					Cu	0,08		
					Zn	0,06		
					Pb	0,10		
DMSPE	oxid grafenu	IDA	-	6,5 - 8	Cr	0,11	EDXRF	[145]
					Cu	0,06		
					Pb	0,08		
					Zn	0,07		
DMSPE	oxid grafenu	-	-	7	Ni	0,7	EDXRF	[158]
					Cu	1,5		
					Zn	1,8		
					Pb	1,4		
DMSPE	oxid grafenu	2-(5-brom-2-pyridylazo)-5-diethylaminofenol	-	8	Cr	0,25	EDXRF	[131]
					Ni	0,07		
					Cu	0,08		
					Zn	0,10		
DMSPE	oxid grafenu	pyrrolidindithiokarbamát amonný a Triton X-100	-	5	Ni	0,07	EDXRF	[147]
					Cu	0,08		
					Pb	0,20		
DMSPE	aktivní uhlí	vrstvený podvojný hydroxid (LDH)	-	8	Pb	0,71	FAAS	[149]
					Ni	0,07		
DSPE	Fe ₃ O ₄	nanočástice PbS	-	7	Pb	0,02	ET-AAS	[150]

technika	sorbent	funkcionalizace	eluční roztok	pH roztoku	prvek	LOD [µg/l]	detekce	zdroj
DM-µSPE	Fe ₃ O ₄ -GO	Fe ₃ O ₄	1 mol/l HNO ₃	6,5	Ni	0,046	ICP-MS	[144]
					Cu	0,395		
					Cd	0,038		
					Pb	0,157		
DM-µSPE	GO	DVB-VA	0,25 mol/l HCl	6	Pb	2,39	FAAS	[151]
					Cd	0,37		
					Cu	2,34		
					Ni	1,37		
DM-µSPE	Fe ₃ O ₄	magnetický mezoporézní uhlík	2 mol/l HCl	6	Cu	0,87	FAAS	[148]
					Pb	2,80		
DM-µSPE	magnetické nanočástice	EDTA	0,1 mol/l HNO ₃	5,5	Cu	0,39	ICP-OES	[152]
					Pb	0,76		
					Zn	0,12		
					Cd	0,06		
DM-µSPE	CoFe ₂ O ₄	Cholin chlorid a <i>p</i> -aminofenol (1:2)	5% NH ₃	5	Cr	0,15	ICP-OES	[153]
					Zn	0,96		
					Ni	1,12		
					Cu	0,54		
SPE	SPE disky	APDC a PTFE filtr Zr/Ca-CED	HCl	3	Pb	0,62	WDXRF	[141]
					As (III)	0,8		
SPE	GO	PS	-	6 8	As (V)	0,6	ICP-OES	[154]
					Pb	0,0015		
					Cd	0,0018		

technika	sorbent	funkcionalizace	eluční roztok	pH roztoku	prvek	LOD [µg/l]	detekce	zdroj
SPE	Nobias-chelate PA1	-	1 mol/l HNO ₃	6,2	Ni	2,23	ICP-MS	[145]
					Cu	0,48		
					Zn	0,07		
					Cd	1,10		
					Pb	50,7		
SPE	Amberlite XAD-2	kyselinou salicylovou	0,5 mol/l HNO ₃	4	Pb	0,15	FAAS	[155]
				4	Cu	0,18		
				6	Ni	0,18		
				6	Zn	0,19		
SPE	Amberlite XAD-2	Azocalix[4]pyrrole A	3,0 mol/l HCl	5-6	Cu	5,0	FAAS	[156]
			0,5 mol/l HCl	4-5	Zn	7,1		
			1,0 mol/l HNO ₃	7,5-8	Cd	9,0		
SPE	Amberlite XAD-2	Azocalix[4]pyrrole B	3 mol/l HCl	5-6	Cu	4,9	FAAS	[156]
			1 mol/l HCl	4-5	Zn	7,0		
			1 mol/l HNO ₃	7,5-8	Cd	8,8		
SPE	Amberlite XAD-4	N,N-bis(salicylidene)cyclohexanediamin	0,5 mol/l HNO ₃	4-6	Cu	0,11	FAAS	[146]
			1,0 mol/l HNO ₃		Ni	0,43		
			0,5 mol/l HNO ₃		Pb	1,91		
SPE	Amberlite XAD-16	2,6-dichlorophenyl-3,3-bis(indolyl)methane	4 mol/l HNO ₃	5	Zn	1,5	FAAS	[140]
					Cu	1,9		
SPE	Amberlite XAD-1180	1-(-2-thiazolylazo)-2-naftol	2 mol/l HNO ₃	8,5-9	Cd	0,03	FAAS	[157]
					Cu	0,05		
					Ni	0,53		
					Pb	1,19		

3.3.1 Přírodní sorbenty

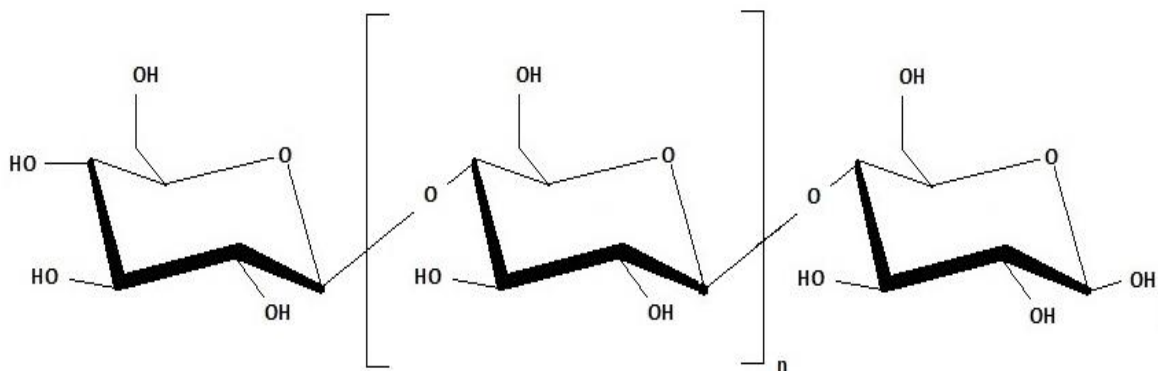
Přírodní sorbenty jsou dnes velmi populární materiál, sloužící k zachytávání těžkých kovů o čemž svědčí i počet publikovaných prací, který exponenciálně roste každý rok. Na Obr. 15 je vidět množství publikovaných článků s klíčovým slovem „natural sorbent“ (oranžová barva) a „natural sorbent“ a „metals“ (modrá barva). Velmi často jsou využívány přírodní sorbenty jako chitosan nebo celulóza [159].



Obr. 15: vývoj počtu publikací s využitím přírodních sorbentů [135]

3.3.1.1 Celulóza

Celulóza je považována za jeden z nejrozšířenějších polymerů v přírodě, protože tvoří hlavní složku rostlinných vláken, která dodávají rostlinám tuhost, a právě proto bývá primárně extrahována ze zemědělské slámy [160]. Jedná se o přírodní lineární polysacharid s dlouhými řetězci, které se skládají z jednotek β -D-glukopyranózy spojených β -1,4-glykosidickými vazbami, který je vyobrazen na Obr. 16 [161].

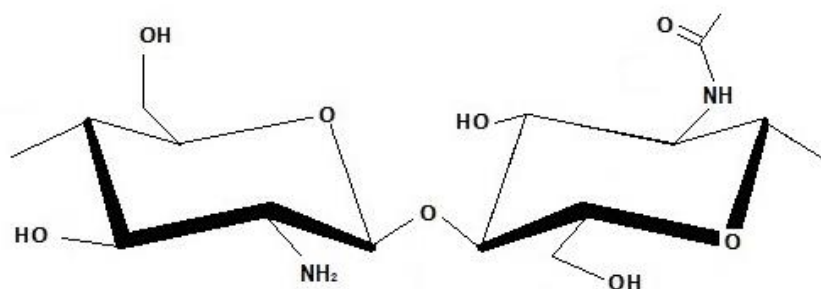


Obr. 16: vzorec celulózy

Velmi populární je zejména z důvodu snadné dostupnosti, netoxický vlastnostem a dobré biologické rozložitelnosti. Jelikož má celulóza vysokou hustotu hydroxylových funkčních skupin je vhodná pro vazbu s těžkými kovy [162]. Nevýhodou celulózy je její nízká adsorpční kapacita a problémy se selektivitou. Právě z toho důvodu je nezbytné chemicky nebo fyzikálně celulózu modifikovat, aby došlo ke zvýšení její adsorpční kapacity a selektivity sorpce [163; 164; 165].

3.3.1.2 Chitosan

Chitosan je přírodní polysacharid, který vzniká deacetylací chitinu. Jedná se o druhý nejrozšířenější biopolymer, který je v přírodě běžně dostupný. Získává se hlavně z hmyzu a schránek mořských korýšů [166]. Chitosan se skládá z různého počtu (β 1 \rightarrow 4) spojených 2-amino-2-deoxy-D-glukózy a N-acetyl-2-amino-2-deoxy-D-glukózy [167] a obsahuje -NH₂ a -OH funkční skupiny. Ty fungují jako aktivní místa pro adsorpci iontů kovů, jak lze pozorovat na Obr. 17 [166].

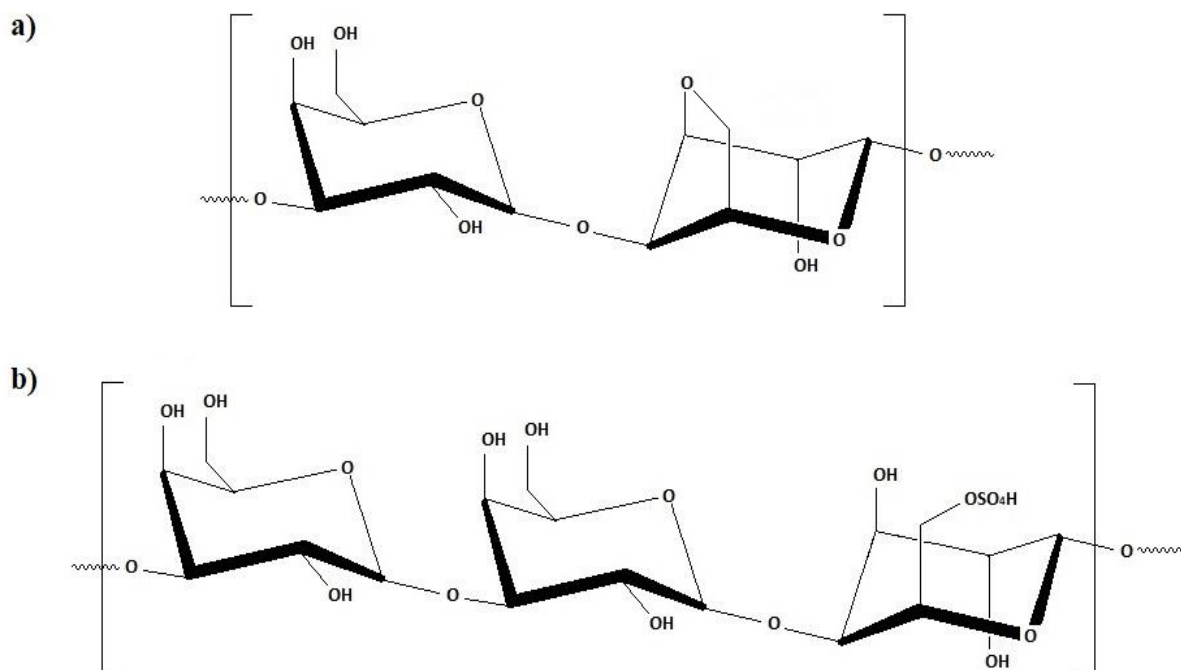


Obr. 17: vzorec chitosanu

Díky tomu má chitosan vysoký potenciál jako adsorbent, avšak nelze jej použít pro přímou sorpci. Jelikož má nízkou mechanickou pevnost a rozpouští se v roztocích s pH nižším než 4 je zapotřebí tento polysacharid modifikovat tak, aby byl vhodný pro adsorpci [168]. Aby bylo dosaženo lepších adsorpčních vlastností bývá používán ve formě hydrogelu [169], nanočástic [170] nebo nanovláken [171]. Četnost publikovaných vědeckých prací, které využívají chitosan jako přírodní adsorbent pro zachycení kovů v posledních deseti letech neustále vzrůstá [135].

3.3.1.3 Agar

Agar je extrahován z červených mořských řas třídy *Rhodophyceae* a je rozpustný ve vodě. Skládá se především ze dvou polysacharidů. Z agarózy, která se skládá z jednotek 3,6-dihydro-1-galaktopyranózy a D-galaktózy (Obr. 18a) a agaropektinu, která se skládá z jednotek L-galaktózy a D-galaktózy (Obr. 18b) [172; 173].



Obr. 18: vzorce – a) agaróza; b) agaropektin

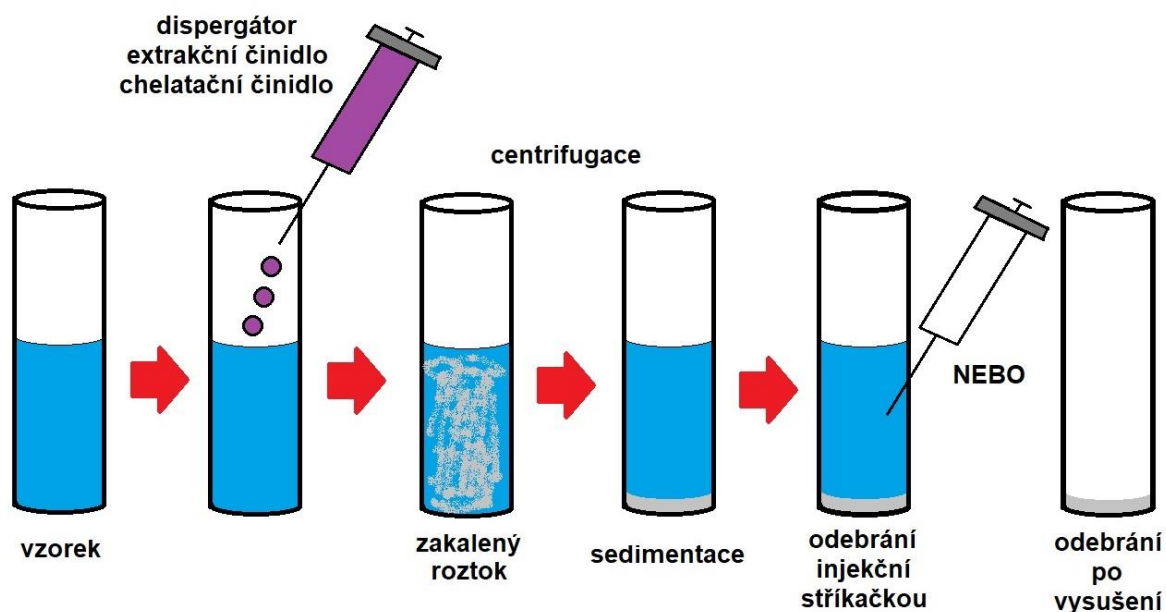
Agar tvoří s vodou stabilní gely již při nízkých koncentracích – řádově již od desetin procent [174]. Takže už i malé množství agaru může účinně zachytit rizikové kovy do gelové struktury agaru. Kolektiv kolem Paymana Hashemiho využíval chelatační absorbenty na bázi agarózy pro prekoncentraci chromu z vody. Ve své práci zjistili, že díky agaróze obsažené v agaru získává agar širokou chemickou odolnost v celém rozsahu pH [175]. Proto také agar našel široké uplatnění. Běžně se využívá jako živné agarové medium [176]. Ve farmakologii se využívá ke zpomalení uvolňování léčiva z léčivého přípravku [177; 178]. V medicíně by mohly hybridní hydrogely na bázi agaru pomoci při rychlejší hojení ran [179].

V této práci je agar využit jako prekoncentrační medium pro těžké kovy bez modifikace, aby bylo dosaženo výborných výsledků na rozdíl od celulózy a chitosanu, které bývají modifikovány. Inovativnost agaru, jakožto přírodního absorbentu pro zachycení kovů, dokládá i fakt, že v období 2010–2024 bylo publikováno toto využití jen v šesti vědeckých pracích [135].

3.4 Extrakce kapalina-kapalina (LLE)

Extrakce rozpouštědly byla jednou z nejrozšířenějších metod pro stanovování stopových množství prvků. Její principy byly podrobně studovány a její aplikační portfolio je velké. Jedná se o poměrně jednoduchou, pohodlnou a široce použitelnou metodu. Principiálně dochází k rozdělení prvku mezi dvě navzájem nemísitelné kapalné fáze (nejčastěji organická a vodná fáze). Extrakční činidlo při styku s roztokem vzorku vytvoří nespočetné množství nekonečně malých kapiček. Tyto kapičky zvětšují kontaktní plochu mezi extrakčním rozpouštědlem a analytem [90]. Ionty analytu přecházejí z vodné fáze do organické fáze. Vyextrahovaný iont analytu může být měřen přímo v organickém extraktu nebo po zpětné extrakci do vodné fáze, která bývá obvykle okyselená. Prekoncentrační a separační postupy s rozpouštědly obecně vedou k velkému prekoncentračnímu faktoru z důvodu velmi rozdílných objemů vodné fáze (vzorku) a organické fáze (extrakční činidlo). Tato technika bývá obvykle časově náročnější a vzniká tak potenciálně toxický odpad z použitých rozpouštědel [39; 87]. Extrakce z kapaliny do kapaliny může být i různě modifikovaná.

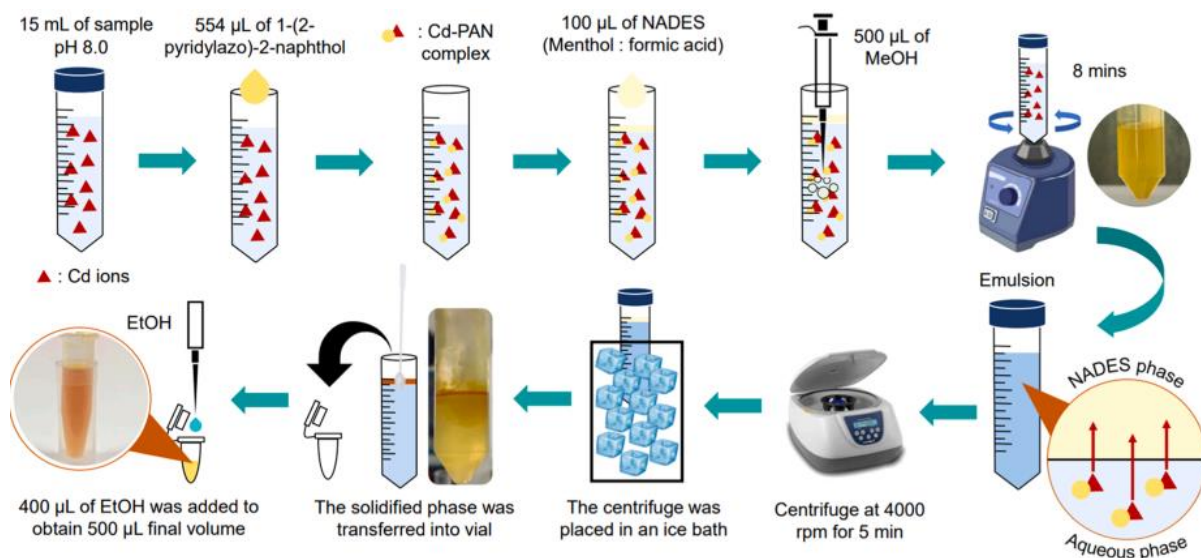
První modifikace je disperzní mikroextrakce z kapaliny do kapaliny (DLLME), kterou jako první představil Rezaee a jeho tým v roce 2006 [180]. Tato technika zahrnuje rychlé vstříknutí směsi extrakčního rozpouštědla nemísitelného s vodou a dispergačního rozpouštědla do vodného roztoku vzorku pomocí injekční stříkačky (viz Obr. 19), to vede k homogenní disperzi a k rychlému ustanovení extrakční rovnováhy [90]. Tato směs bývá obvykle zakalená, a proto se provádí odstředění, díky kterému dojde k separaci obou fází. Následně se oddělí fáze, která obsahuje cílové analyty (těžké kovy) a ta je dále analyzována [181].



Obr. 19: princip DLLME

Druhá modifikace je takzvaná mikroextrakce ztuhlé plovoucí organické kapky (SFOD-DLLME), která je založena na teplotě tání při teplotě blízké laboratorní teplotě organického rozpouštědla [182]. Po kvantitativním převedení sledovaných analytů do jemných kapek ve vodné fázi pak mohou být za vhodných podmínek míchání znovu svedeny tyto jemné kapky do jedné, která bude plavat na hladině vodné fáze. Pomocí ledové lázně dojde k rychlé změně

skupenství této kapky, kterou lze snadno přenést do kónické zkumavky, kde se rozpustí a následně analyzuje jak je vyobrazeno na Obr. 20.



Obr. 20: princip techniky SFOD-DLLME [183]

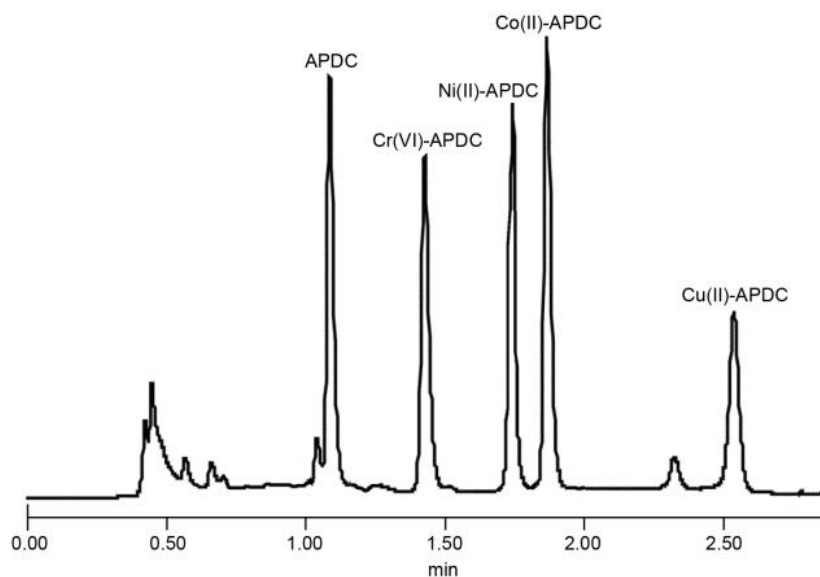
Tým kolem Anthemidise prekoncentroval měď a olovo pomocí on-line uspořádání disperzní mikroextrakce z kapaliny do kapaliny. Dispergačním roztokem byl 2% metanol a 0,3% xylen byl rozpouštědlem. Dispergační roztok byl vsřikován do míchaného vzorku, což vedlo k zakalení roztoku jemnými kapkami xylenů. Za těchto podmínek docházelo k extrakci kovu do rozpouštědla. Tato část roztoku byla separována a analyzována pomocí plamenové atomové absorpční spektrometrie [184].

Kolektiv Almeidy využil prekoncentrační metodu DLLME pro stanovení chromu, mědi, niklu a olova. Ve své práci použil jako chelatační činidlo TAC (2-(2-thiazolylazo)-p-kresol), které mělo podpořit prekoncentraci. Ve své práci nejprve upravil pH pomocí pufru na hodnotu 8,5. K tomuto roztoku přidal 0,1% TAC a směs methanolu a trichlorethylenu. Zakalený roztok byl odstředěn při 3 000 ot./min po dobu 5 minut. Rozpouštědlo bylo posléze filtrováno přes filtr ze skleněných vláken a jímáno do nádoby pro následnou rentgenofluorescenční analýzu [185].

V práci Ranjbara se ke klasické metodě DLLME přidává i iontová kapalina (IL) a toto spojení je označováno zkratkou IL-DLLME. Tyto iontové kapaliny mají lepší vlastnosti než klasická rozpouštědla a proto je v této technice nahrazují nebo jsou spolu ve směsi. Ke vzorku se v jeho práci přidalo komplexotvorné činidlo 1-(2-thenoyl)-3,3,3-trifluoracetone (TTA) a ethanol s iontovou kapalinou $[C_6mim][Tf_2N]$. Vzniklý roztok se zakalil, a proto následovala centrifugace při 4 200 ot./min po dobu deseti minut. Iontová kapalina obsahující analyt se dále analyzovala pomocí ICP-OES [186].

V práci I. Razmislevičienė využili IL-DLLME k prekoncentraci těžkých kovů (Cr, Ni, Co a Cu). Jako chelatační činidlo použili ammonium pyrrolidinedithiokarbamat (APDC), extrakční činidlo byla iontová kapalina 1-hexyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate $[HMIM][FAP]$ a dispergátor methanol. Po provedení prekoncentrace byla iontová kapalina s těžkými kovy smíchána s acetonitrilem a následně proběhlo stanovení pomocí kapalinové chromatografie (UPLC). Výsledný chromatogram je na Obr. 21. Díky

iontové kapalině [HMIM][FAP] byla eliminována slabina techniky DLLME, kterou je preferování rozpouštědel o vyšších hustotách, než je hustota vody. Z toho důvodu nejsou často tyto techniky kompatibilní s detekčními systémy typu ICP-OES nebo s vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií na reverzní fázi (RF-HPLC) [187].



Obr. 21: UPLC separace kov-APDC komplexů s UV detekcí při 256 nm [187]

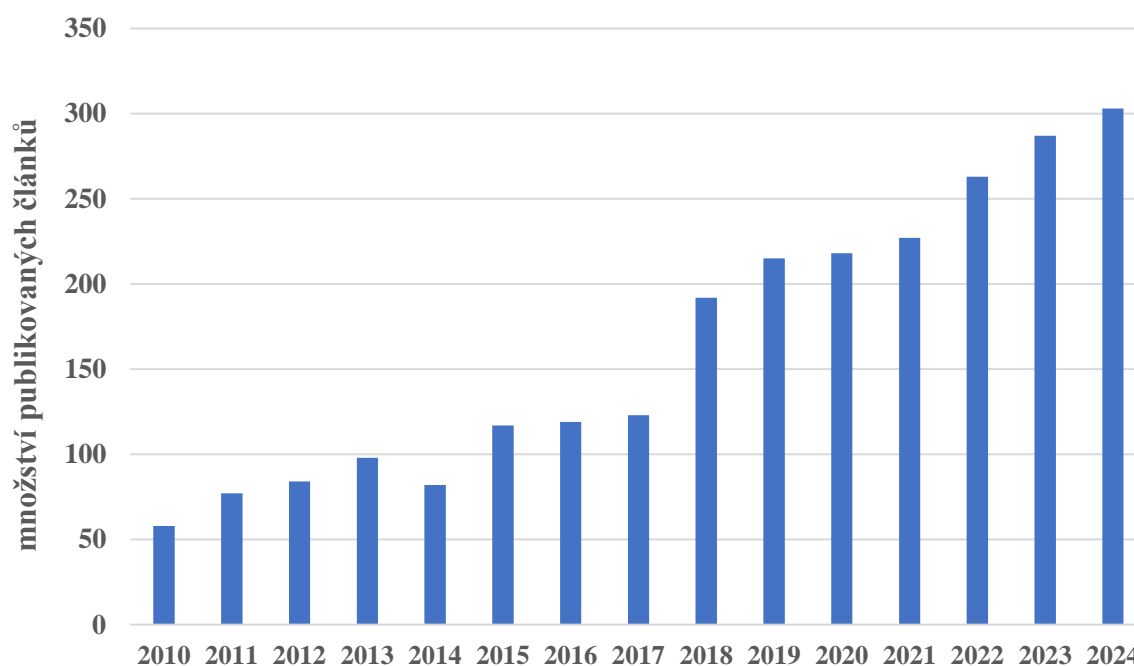
Tab. 19: výčet vybraných prací, ve kterých byla použita metoda LLE pro stanovení PTE

technika	chelatační činidlo	extrakční činidlo	dispergátor	prvek	LOD [µg/l]	detekce	zdroj
LLE	-	chloroform	-	Cd	0,3	ICP-MS	[188]
				Cu	0,53		
				Pb	0,06		
DLLME	Na-DDTC	tetrachlormethan	methanol	Cr	0,27	ICP-OES	[189]
				Cu	0,23		
				Ni	0,40		
				Zn	0,55		
DLLME	DDPA	xylén	methanol	Cu	0,04	FAAS	[184]
				Pb	0,54		
DLLME	1-(2-pyridylazo)-2-naftol	chloroform	ethanol	Ni	1,7	FAAS	[190]
DLLME	TTA	1-undodekan	aceton	Cr	0,1	ICP-OES	[191]
				Cu	0,2		
DLLME	TAC	trichlorethylen	methanol	Cr	0,2	EDXRF	[185]
				Cu	0,1		
				Ni	0,5		
				Pb	0,1		
DLLME	DDTC	chloroform	methanol	Ni	2,0	EDXRF	[192]
				Cu	2,3		
				Zn	2,5		
				Pb	3,9		

technika	chelatační činidlo	extrakční činidlo	dispergátor	prvek	LOD [µg/l]	detekce	zdroj
IL-DLLME	TTA	[C6mim][Tf2N]	methanol	Cu	0,1	ICP-OES	[186]
				Ni	0,2		
				Zn	0,1		
IL-DLLME	APDC	[HMIM][FAP]	methanol	Cr	0,5	UPLC	[187]
				Cu	2,0		
				Ni	1,5		
IL-DLLME	salofen	[HMIM][PF6]	aceton	Ni	0,8	HPLC-UV	[193]
				Cu	1,9		
				Zn	2,8		
SFOD-DLLME	kyselina listová	1-undodekanol	aceton	Pb	0,022	FAAS	[194]
SFOD-DLLME	dodecylsulfát sodný	1-undodekanol	ethanol	Cr	0,015	FAAS	[195]
SFOD-DLLME	1-(2-pyridylazo)-2-naftol	NADES	methanol	Cd	0,00022	ET-AAS	[183]

4 METODY STANOVENÍ

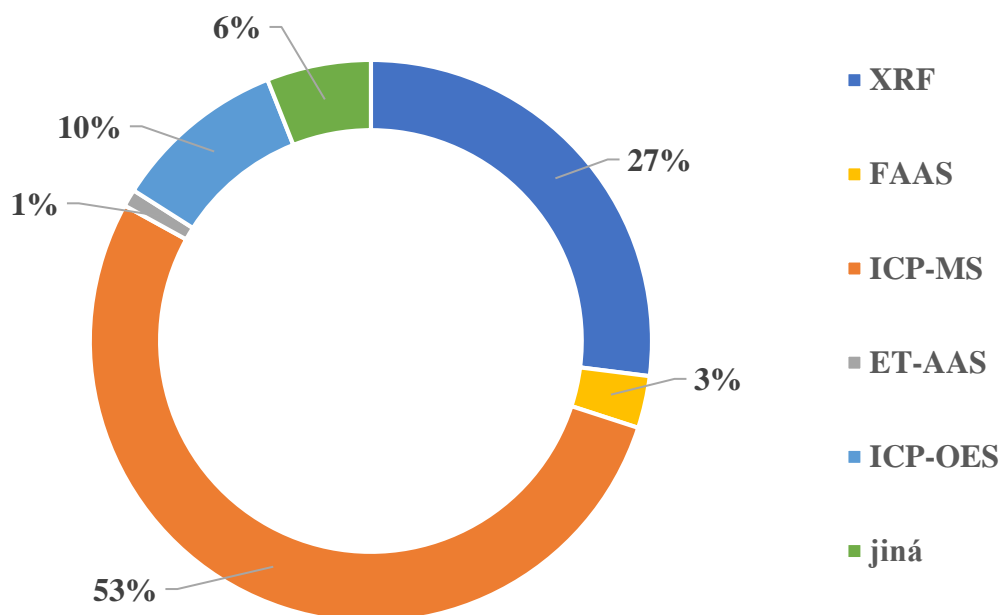
Výběr vhodné instrumentální techniky hraje důležitou roli pro úspěšné stanovení stopových koncentrací potenciálně toxických elementů (PTE) jakými jsou arsen, kadmium, chrom, měď, nikl, olovo a zinek [196]. Při environmentální analýze reálných vzorků se stává, že stanovené koncentrace jsou pod mezí detekce (LOD) detekční techniky. Tato limitace se dá potlačit pomocí metody „spike and recovery“ (SAR). Tato metoda je založena na přidání známého množství analytu, který je předmětem zájmu do vzorku před provedením prekoncentračního postupu nebo detekce. Díky tomuto přídatku dojde ke zvýšení signálu o známé množství a na základě toho se dá zpětně stanovit koncentrace, která by byla pod mezí detekce, či meze kvantifikace (LOQ) dané detekční techniky [197; 198].



Obr. 22: počet článků ročně publikovaných s využitím techniky XRF v environmentální analýze [135; 199]

V posledních letech zaznamenalo použití rentgenofluorescenční spektrometrie, jakožto široce rozšířené analytické techniky, pozoruhodný nárůst. Počet vědeckých prací publikovaných v indexovaných časopisech pomocí klíčových slov „XRF“ a „environment“ prostřednictvím platformy Scopus vzrostl z přibližně padesáti ročně na přibližně tři sta ročně v roce 2024, jak ukazuje Obr. 22. Za zmínku určitě stojí i fakt, že technika XRF je ve zmíněném období druhou nejčastěji používanou technikou (27 %) pro analýzu nebo monitoring životního prostředí, jak ukazuje Obr. 23. Na prvním místě v současných environmentálních výzkumech je technika hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) a to jistě kvůli své multielementární a izotopové detekční schopnosti a velmi nízkým detekčním limitům. Rentgenofluorescenční spektrometrie (XRF) je analytická atomová technika pro rychlou kvantitativní a kvalitativní chemickou analýzu vzorků životního prostředí s širokým elementárním rozsahem od hořčíku až po uran. Jedná se o nedestruktivní a víceprvkové stanovení s citlivostí až 10^{-8} g. Právě víceprvkový charakter, přijatelná rychlost, hospodárnost, snadná manipulace, mobilita a možnost přímé analýzy pevných vzorků bez nutnosti

předchozího rozkladu může za nárůst popularity této techniky při environmentálním monitorování různých matric. Na třetím místě se nachází technika optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) [135; 199].



Obr. 23: procentuální příspěvky článků publikovaných o problematice environmentální analýzy při použití různých analytických technik [139;199]

4.1 Stanovení pomocí ICP-MS

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) je velmi citlivá metoda pro analýzu kovových iontů s vysokým dynamickým lineárním rozsahem až devíti řádů. Tato technika je schopna analyzovat téměř všechny prvky v periodické tabulce prvků a lze jí použít pro kapalné, pevné a plynné skupenství [200; 201].

Vzorek (kapalný – odpařením pomocí nebulizéru; pevný – pomocí laserové ablace; plynné jsou vzorkovány přímo) jsou zavedeny do argonového plazmatu, skládajícího se z elektronů a kladně nabitých argonových iontů. V plazmatu dochází ke štěpení na jednotlivé atomy, které ztrácejí elektrony a stávají se z nich kladně nabitě ionty (pomocí ICP-MS nelze detekovat anionty). Kladně nabitě ionty vstupují do kvadrupólového hmotnostního analyzátoru, kde jsou ionty separovány na základě jejich poměru m/z (hmotnost/náboj). Po průchodu kvadrupólem dochází k nárazu iontů na speciální hmotnostní detektor, který detekuje ionty [200; 201].

4.2 Stanovení pomocí FAAS

Plamenová absorpční spektrometrie (FAAS) se skládá vždy z těchto částí. Primární zdroj záření (např. výbojka s dutou katodou), který je zdrojem čar prvku, který je stanovován. Za primárním zdrojem se nachází plamenový atomizátor, kde dochází k převodu z kapalného skupenství stanovovaného prvku do atomárního stavu v plynném skupenství. Následuje disperzní prvek (monochromátor), který filtruje sledovanou vlnovou délku na detektor fotonásobiče, který detekuje změnu absorbance [202; 203]. Tato technika je vhodná pro stanovení chromu, mědi, niklu, olova, kadmia a zinku. Pro stanovení arsenu se využívá

technika generování hydridů. Tato technika spočívá v tom, že je kapalná fáze chemickou, elektrochemickou nebo fotochemickou reakcí přeměněna na těkavou látku (hydrid), která je následně oddělena od kapalné matrice a transportována do plamenového atomizátoru [204; 205; 206; 207].

4.3 Stanovení pomocí XRF

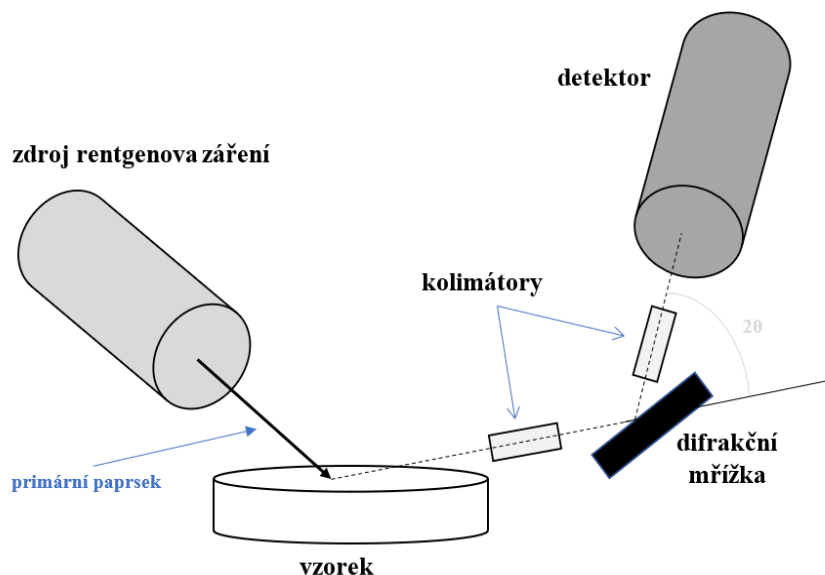
Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF) je již dobře zavedená analytická atomová technika pro kvalitativní a kvantitativní chemickou analýzu různých kapalných a pevných matric vzorků z životního prostředí [199; 208]. S rozvojem lehkých a odolných přenosných rentgenofluorescenčních spektrometrů (pXRF) v posledních letech expandovalo jejich využití pro environmentální, geologické a archeologické terénní výzkumy [209; 210; 211]. Důležité je zmínit fakt, že metoda pXRF je primárně určena na měření pevných matric a pro tyto účely mají tyto instrumenty od výrobců přednastaveny kalibrace. Při použití těchto přístrojů na měření kapalné matrice je tento fakt zapotřebí zohlednit, neboť tyto přednastavené lineární kalibrace výrobců nemusí být vždy vhodné pro danou aplikaci. Jak ve své práci upozornil Da Silva, některé výzkumné práce používají pro měření kapalných matric přednastavené kalibrace výrobců pro pevné matrice. Ve své práci zmiňuje, že svou vlastní rekalibrací pXRF na danou matici se dá dosáhnout několikanásobně lepších hodnot LOD a LOQ [212].

Základním principem XRF techniky je použití excitačního záření (obvykle rentgenova záření) k vyvolání ionizace ve vnitřních obalech atomů přítomných ve vzorku v důsledku fotoelektrické absorpce. Energie nebo vlnové délky emitovaného rentgenova záření se pak používají k nedestruktivní identifikaci prvků přítomných ve vzorku [208; 213; 214]. Obvykle jsou XRF spektrometry rozděleny do dvou hlavních kategorií v závislosti na typu detekce rentgenova záření. První z nich je vlnově disperzní rentgenofluorescenční spektrometrie (WDXRF) a druhou kategorií je energiově disperzní rentgenofluorescenční spektrometrie (EDXRF).

4.3.1 Vlnově disperzní rentgenofluorescenční analyzátor (WDXRF)

Vlnově disperzní rentgenofluorescenční analyzátor využívá difrakci pomocí disperzního systému k oddělení charakteristických vlnových délek emitovaných ze vzorku. Geometrické uspořádání přístroje WDXRF je znázorněno na Obr. 24. Jak je znázorněno, zdroj rentgenového záření (výhradně rentgenky) ozařuje vzorek a část charakteristického fluorescenčního záření ze vzorku prochází přes kolimátor na povrch difrakčního zařízení (např. krystal nebo multivrstvené krystaly), kde jsou jednotlivé vlnové délky difraktovány na detektor podle Braggova zákona [208]. Krystal musí splňovat dvě podmínky. Musí mít velkou rozlišovací schopnost a zároveň velkou reflexní mohutnost. V rentgenospektrální analýze je spektrální rozsah poměrně velký, to má za následek to, že jeden krystal nemůže splňovat Braggův zákon pro celý rozsah vlnových délek, a proto se používá několik rozdílných krystalů. Pro těžké až středně-těžké prvky, které mají krátkou vlnovou délku, se používají krystaly z LiF, InSb, Ge nebo NaCl. Pro delší vlnové délky se používají tzv. pseudokrystaly, které jsou ze solí organických kyselin (např. EDDT – ethylendiamin ditartarát, PET – pentaeritritol atd.) [213]. Pomocí difrakčního zařízení s vysokým rozlišením lze detekovat fotony odpovídající charakteristickým čarám s blízkými energiemi, aniž by docházelo k vzájemným rušením, což

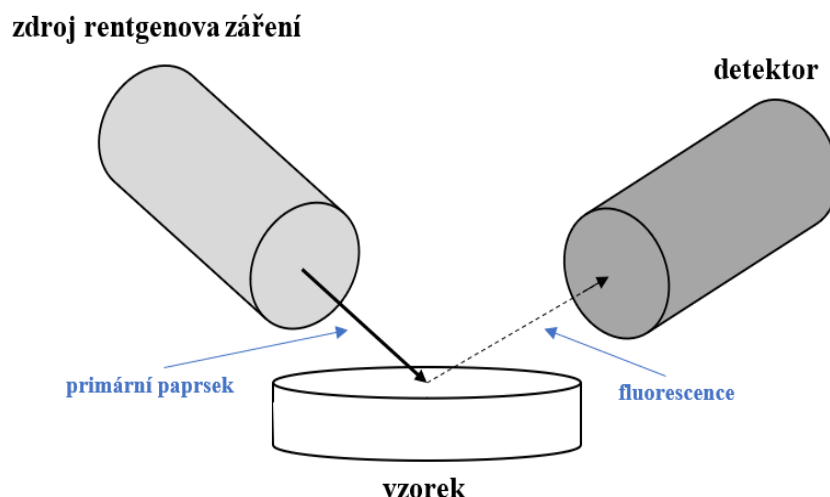
zajišťuje vysokou specifitu analýzy [208]. Výsledné spektrum je vykresleno v počítačovém programu, kde je zapotřebí vyhodnotit polohy spektrálních čar [213].



Obr. 24: uspořádání ve WDXRF [dle 208]

4.3.2 Energiově disperzní rentgenofluorescenční analyzátor (EDXRF)

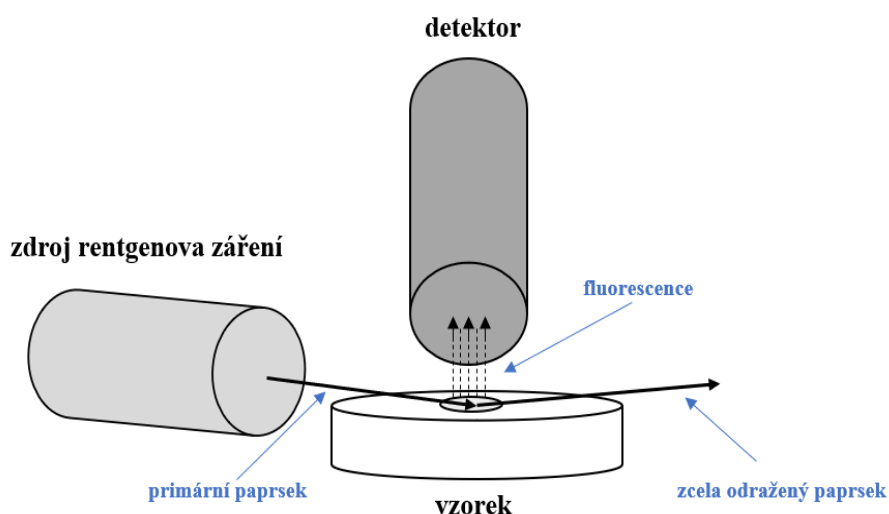
U energiově disperzních spektrometrů, na rozdíl od vlnově disperzních spektrometrů, funkci difrakčního zařízení (krystalu) přejímá detektor, jak lze vidět na Obr. 25. Na detektor dopadají fotony vybuzeného charakteristického záření současně a pro jejich rozlišení se využívá proporcionálních vlastností detektoru. Dobré rozlišovací schopnosti předurčuje pro tento typ přístroje Si (Li) detektor a SSD křemíkové driftový detektor. Na detektoru vznikají napěťové impulsy, jejichž velikost je přímo úměrná energii dopadajících fotonů. Fotony jsou zesíleny v předzesilovači a zesilovači a následně zpracovány multikanálovým analyzátozem (MCA), díky čemuž se polychromatické impulsy třídí podle jejich velikosti do jednotlivých kanálů. V jednotlivých kanálech je zaznamenána četnost impulsů. Vyneseme-li četnost impulsů v závislosti na jednotlivých kanálech, vznikne nám energetické spektrum. Poloha kanálu definuje vlnovou délku (energii fotonu) a četnost impulsů intenzitu záření o dané energii. Díky tomu je velkou výhodou EDXRF, že vždy získáme kompletní rentgenofluorescenční spektrum [213; 214]. V praxi ovšem existuje omezení maximální četnosti impulsů, které polovodičový detektor zvládne. Proto se mezi zdroj rentgenova záření a vzorek obvykle umísťují modifikátory zdroje, jakými bývají filtry. Tyto filtry zmenšují kontinuum rentgenového záření a tím se zabrání nasycení detektoru [208]. Tyto typy přístrojů mohou být buzeny buď rentgenkou, nebo radionuklidy. Přístroje s rentgenkou jsou konstruovány jako vakuové spektrometry, avšak je-li zdroj i detektor umístěn v těsné blízkosti vzorku není vakuum zapotřebí. V případě přístrojů používajících jako budící zdroj radionuklidy, není zapotřebí vakuum. Detektor i radionuklidový zdroj jsou umístěny velmi blízko analyzovaného vzorku, a proto jsou ztráty minimální i bez vakua [213; 214].



Obr. 25: uspořádání v EDXRF [dle 208]

Obě konfigurace jak WDXRF, tak EDXRF jsou široce používány pro analýzu kapalných nebo pevných vzorků po prekoncentraci. Pro daný účel je vhodné vybrat nejvhodnější konfiguraci. Spektrometry EDXRF bývají preferovány pro víceprvkovou analýzu, oproti tomu WDXRF spektrometry se používají pro určení jen několika prvků. Obě techniky jsou poměrně rychlé a přesné [208].

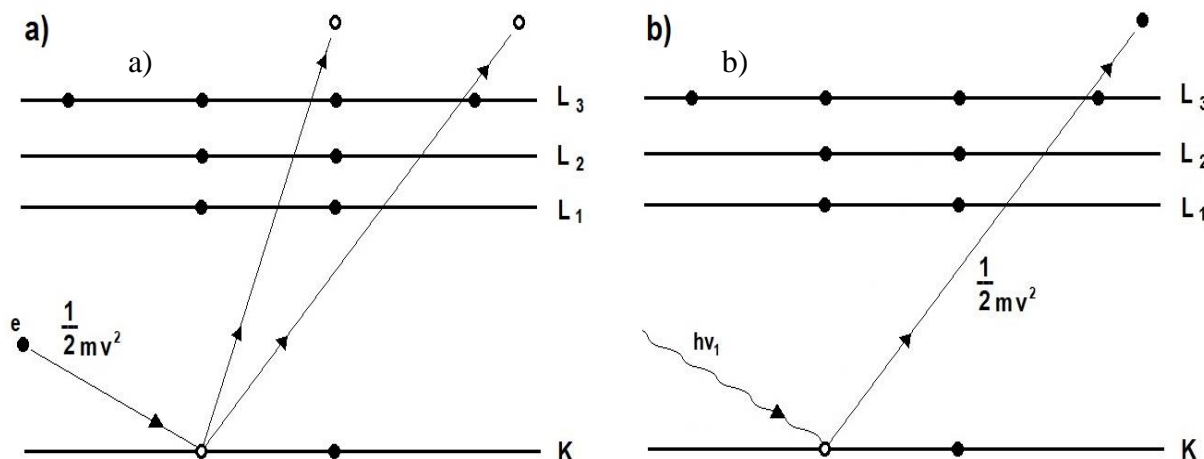
Další variantou EDXRF spektrometru je tzv. rentgenová spektrometrie s úplným odrazem (TXRF). V této technice dopadá primární paprsek rentgenova záření na vzorek pod úhlem dopadu menším než $0,1^\circ$, což má za následek nízkou hloubku průniku. Díky tomu musí být analyzované vzorky ve formě tenkých filmů, v případě kapalných vzorků se provádí nanesení 5 – 50 μl vzorku na reflexní nosič s následným vysušením kapky. Detektor je umístěn velmi blízko vzorku což vede k velkému prostorovému úhlu pro detekci fluorescenčního signálu (viz Obr. 26). To přispívá ke zlepšení citlivosti techniky TXRF v porovnání s běžným systémem EDXRF [208].



Obr. 26: uspořádání u TXRF [dle 208]

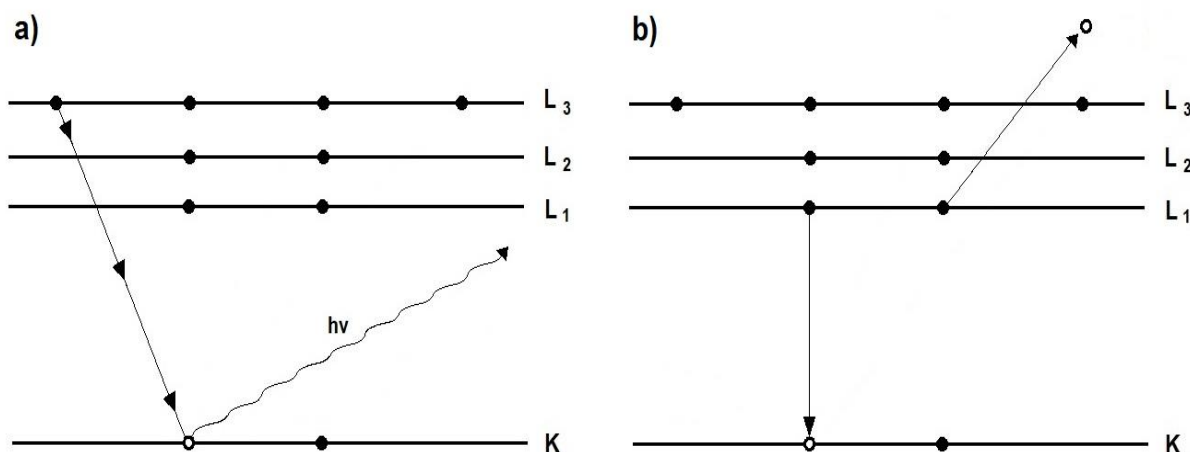
4.3.3 Teoretický princip metody

Rentgenofluorescenční analýza využívá přechodů subvalenčních elektronů v atomech. Aby k těmto přechodům mohlo dojít je zapotřebí energie v rozmezí od 100 eV po 150 keV. Dochází k vysokoenergetické ionizaci atomu, kdy je vyražen jeden elektron z některé vnitřní hladiny atomu. Toho můžeme dosáhnout dvěma způsoby. První způsob, označovaný jako primární excitace, vyráží elektron z vnitřní hladiny atomu pomocí proudu urychlených elektronů (Obr. 27a). Druhý způsob, označovaný jako sekundární excitace, využívá k vyražení elektronu rentgenovo záření s dostatečnou energií fotonů (Obr. 27b) [213; 214].



Obr. 27: excitace; a – primární; b – sekundární [dle 215]

Tyto mechanismy působí na některé z vnitřních hladin atomu a díky tomu vznikají volné vakance, které se velmi rychle zaplňují (přibližně 10^{-12} až 10^{-14} s). Vzniklé vakance zaplňují elektrony z vyšších energetických hladin. K tomu může docházet přeskokem elektronu z vyšší energetické hladiny za emise charakteristického rentgenova záření (Obr. 28a), nebo přeskokem elektronu z vyšší energetické hladiny za následné sekundární emise jiného elektronu. V tomto případě dochází ke vzniku Augerových elektronů (Obr. 28b) [213; 214].



Obr. 28: způsoby zaplňování vzniklých vakancí [dle 215]

4.3.3.1 Primární excitace

S primární excitací se setkáme při generování rentgenova záření v rentgenkách, které se využívají jako zdroj budícího záření. Rentgenovo záření je elektromagnetické záření, jehož vlnová délka se pohybuje v rozsahu od 10^{-6} do 100 nm. V praxi se používají vlnové délky nad 0,01 nm. Při primární excitaci dochází k následujícím srážkám:

- srážka nepružná – při této srážce ztrácí elektron celou nebo část energie. K tomu může dojít následujícími způsoby:
 - Dochází k vyražení elektronu ze subvalenční energetické hladiny atomu, přičemž primární elektron zmenší svou kinetickou energii, kterou předá vyraženému elektronu, po kterém vzniká vakance. Ta je zaplněna relaxačním přeskokem elektronu z vyšší energetické hladiny, který je doprovázen emisí charakteristického rentgenova záření, popřípadě Augerovými elektrony.
 - Dochází k vzniku brzdného záření, které je zapříčiněno částečnou nebo úplnou ztrátou energie elektronu v důsledku elektrického pole atomu.
 - Dochází ke vzniku katodoluminiscence, kdy dochází k excitaci valenčních elektronů a následné deexcitaci za emise UV záření nebo viditelného spektra záření.
- Srážka pružná – při pružné srážce se dopadající elektron odráží od pružného jádra atomu, a přitom téměř neztratí svou energii [213; 214].

4.3.3.2 Sekundární excitace

K sekundární excitaci dochází při ozáření vzorku rentgenovým zářením, kdy dochází k vzniku charakteristického rentgenova záření, nazývaného sekundární excitace. Intenzita emitovaného záření je ovšem nižší než v případě primární excitace. Jelikož foton neztrácí energii spojitě, jsou spektra sekundární excitace pouze čárová. Penetrační hloubka elektronů je u sekundární excitace vyšší než u primární [213; 214].

4.3.4 Zdroj záření

Ve většině XRF spektrometrů se jako zdroj záření používá rentgenka nebo radioaktivní izotopy. Rentgenky mohou být využity jak u energiově disperzní rentgenofluorescenční spektrometrie, tak u vlnově disperzní rentgenofluorescenční spektrometrie. Kvůli nízké intenzitě svazku záření jsou radioaktivní izotopy využívány pouze u vlnově disperzní rentgenofluorescenční spektrometrie [216].

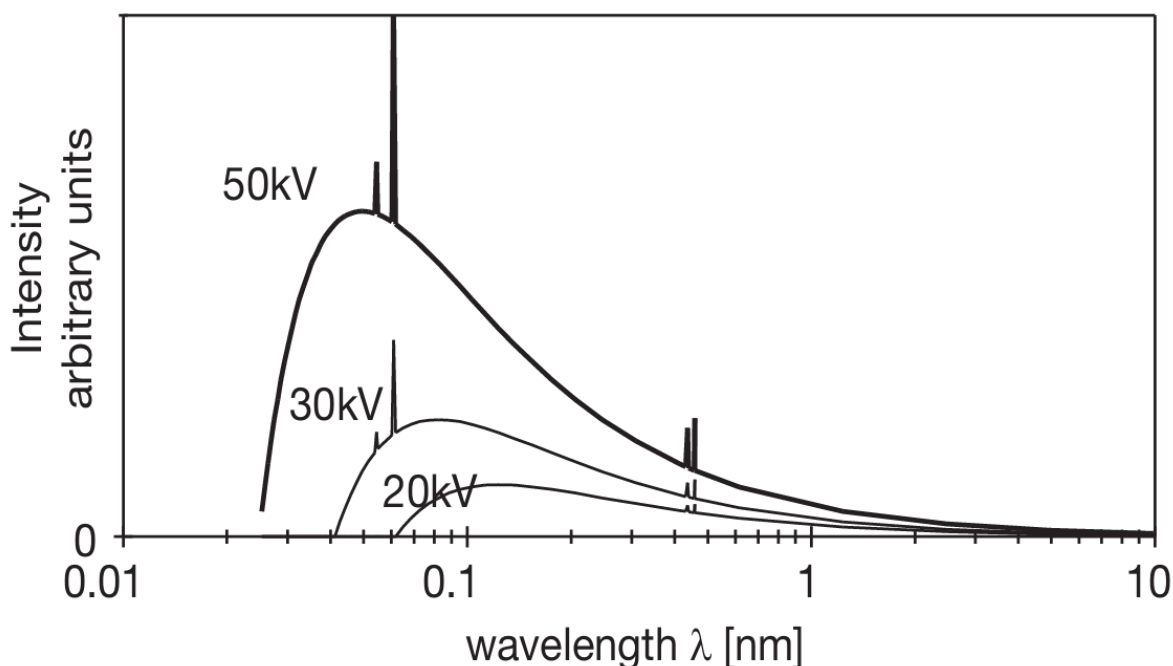
4.3.4.1 Buzení rentgenkou

V rentgenkách dochází ke vzniku rentgenova záření bombardováním materiálu anody urychlenými elektrony. Tyto elektrony jsou vyzářeny z rozžhaveného wolframového vlákna (filament), které slouží jako katoda. Elektrony jsou urychlovány vysokým rozdílem elektrického potenciálu mezi vláknem a kovovou anodou. Při interakci elektronů s kovem anody může dojít ke dvěma efektům:

1. Elektron vstupuje do elektrického pole atomového orbitalu a je zpomalen, přičemž dochází ke ztrátě kinetické energie. Během zpomalování je emitováno elektromagnetické záření, které bývá označováno jako „brzdné záření“.
2. Elektromagnetické záření je emitováno v důsledku ztráty kinetické energie během zpomalování elektronu ve vnitřním obalu atomu materiálu anody, když kinetická

energie je větší, než je energie vazebná. Takto vzniká charakteristické rentgenovo záření z materiálu anody.

Takto vzniká spektrum vyzářené z rentgenky a skládá se ze spojitého brzdného záření a charakteristických rentgenových čar materiálu anody, jak lze vidět na Obr. 29 [216].



Obr. 29: ukázka spektra vyzářeného z rentgenky [216]

Intenzita záření E_0 je funkcí proudu Rentgenovy trubice e a použitého vysokého napětí U_0 , jak popisuje vztah

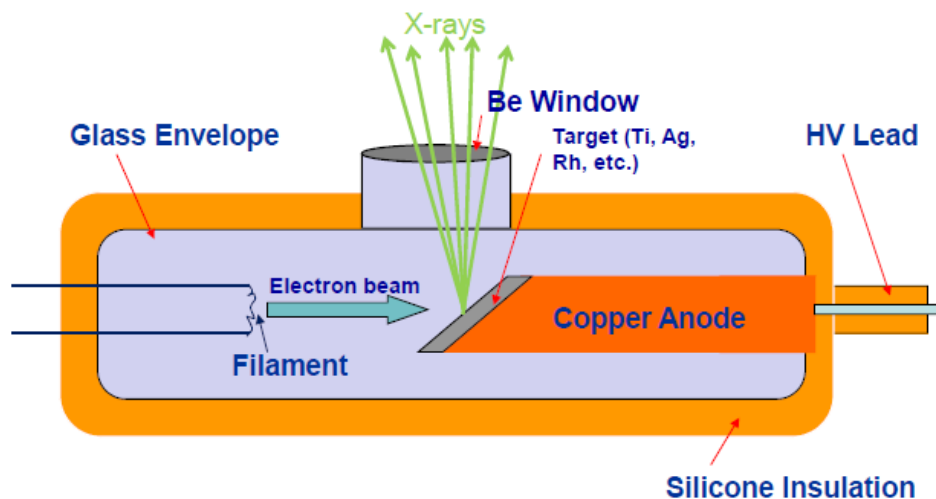
$$E_0 = e \times U_0$$

Excitaci charakteristického rentgenova záření ze vzorku lze optimalizovat výběrem vhodného materiálu anody, napětí a proudu rentgenky. Aplikační rozsah rentgenky pro rentgenofluorescenční spektrometrii v závislosti na materiálu anody je uveden v Tab. 20 [216].

Tab. 20: aplikační rozsah rentgenky, dle materiálu anody [216]

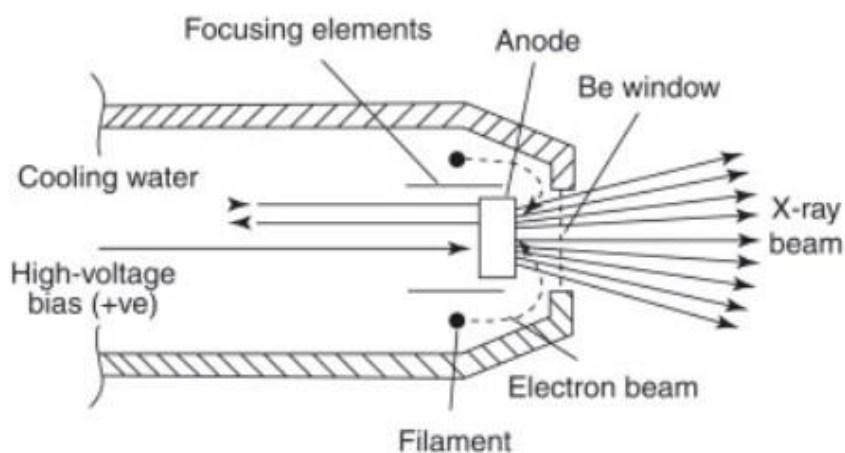
materiál anody	prvkový rozsah pro K-linie	prvkový rozsah pro L-linie	provozní napětí [kV]
Cr	$^8\text{O} - ^{22}\text{Ti}$	$^{42}\text{Mo} - ^{55}\text{Cs}$	55
Rh	$^4\text{Be} - ^{56}\text{Ba}$	$^{42}\text{Mo} - ^{92}\text{U}$	60
Mo	$^{31}\text{Ga} - ^{39}\text{Y}$	$^{76}\text{Os} - ^{92}\text{U}$	100
W/Sc	$^4\text{Be} - ^{68}\text{Er}$	$^{42}\text{Mo} - ^{92}\text{U}$	100
Gd	$^4\text{Be} - ^{58}\text{Ce}$	$^{42}\text{Mo} - ^{92}\text{U}$	100

V závislosti na druhu aplikace se používají různé konstrukce rentgenek, jako jsou rentgenky s bočním okénkem nebo rentgenka s čelním výstupem. Nejběžnější typ rentgenky je s bočním výstupem (Obr. 30). Její výhodou je, že antikatoda a plášť rentgenky mají stejný potenciál a snadněji se chladí. Nevýhodou je tepelné zatížení berylliového okénka, které musí být tlustší a také přispívá k rozbíhavosti produkovaných paprsků [213; 214; 215].



Obr. 30: rentgenka s bočním okénkem [215]

Pro zvýšení účinnosti byly vyvinuty rentgenky s čelním výstupem (Obr. 31). Na rozdíl od předchozího typu je u této rentgenky na vysokém potenciálu pouze antikatoda, díky čemu se produkuje užší svazek záření. Berylliové okénko zde není tolik tepelně namáhané, a proto může být blíž k antikatodě a zároveň je tenčí. Problém je zde s chlazením, kdy nemůže být použita běžná voda, kvůli své vodivosti. Proto se používá uzavřený systém s výměníkem, kde cirkuluje deionizovaná voda, která má nízkou vodivost. Uplatnění této rentgenky je u mobilních spektrometrů [213; 214].



Obr. 31: rentgenka s čelním výstupem [217]

4.3.4.2 Buzení radioizotopy

Velkou výhodou radioizotopů je to, že produkují velmi stabilní, energeticky vhodné záření. Dlouhodobá stabilita je dána poločasem rozpadu radioizotopu, což se dá korigovat matematicky. Velkou výhodou těchto zdrojů je jejich malá velikost, cena a funkčnost bez nutnosti napájení ze sítě, proto se používají zejména v mobilních či jednoúčelových spektrometrech. Buzení pomocí radionuklidů je poměrně na ústupu, zejména kvůli problémům spojených s používáním zdrojů ionizujícího záření. Přehled používaných radionuklidových zdrojů je uveden v Tab. 21 [213; 214].

Tab. 21: typy používaných radionuklidů [213; 216]

radionuklid	poločas rozpadu	typ rozpadu	energie [keV]	prvkový rozsah pro K-linie	prvkový rozsah pro L-linie
⁵⁵ Fe	2,7 roku	EZ	-	Si – V	Nb – Sn
¹⁰⁹ Cd	1,3 roku	EZ	88	Ti – Nb	Tb – U
²⁴¹ Am	433 let	α	59,5	Zr – Ce	W–U
²⁴⁴ Cm	17,8 roku	α	99	Ti – Se	Ce – Pb
²³⁸ Pu	433 let	α	43	Ti – Se	Ce – Pb

4.3.5 Detekce

4.3.5.1 Scintilační detektor

Scintilační detektor obsahuje monokrystal jodidu sodného nebo draselného s přísadkou thalia (0,1 %), na který navazuje fotonásobič. Při dopadu fotonu z oblasti rentgenova spektra dochází v krystalu k excitaci valenčních elektronů, které při následné deexcitaci emitují fotony ve viditelné oblasti spektra. Vzniklé fotony dopadají na fotonásobič a následně dochází k detekci [213].

4.3.5.2 Plynově proporcionální detektor

Tento detektor je kovová komůrka, která má uvnitř napnuté tenké kovové vlákno. Vlákno má funkci anody a plášť komůrky má záporný potenciál. Vnitřek detektoru je naplněn inertním plynem (Ar, Xe nebo Kr). Rentgenovo záření vstupuje do detektoru vstupním berylliovým okénkem. Při dopadu rentgenova záření do detektoru dochází k ionizaci inertního plynu. Vyražený elektron přebírá energii fotonu rentgenova záření v podobě kinetické energie a ionizuje další atomy plynu. Vzniká lavinový efekt, při kterém vzniká určitý počet elektron-iontových párů. Tento počet odpovídá energii dopadajícího fotonu rentgenova záření. Výsledný napěťový impulz odpovídá energii dopadajícího fotonu [213].

5 TERÉNNÍ ANALÝZA

Jednotky Hasičského záchranného sboru České republiky (HZS ČR) zasahují dennodenně u velkého spektra mimořádných událostí. Mezi tyto mimořádné události se řadí i události, při kterých může dojít k úniku rizikových kovů do životního prostředí. Pro tyto typy událostí disponuje Hasičský záchranný sbor ČR chemickými laboratořemi, jejichž příslušníci tvoří výjezdové skupiny. Tyto výjezdové skupiny mohou být využity v místě mimořádné události kdekoli na území České republiky [218; 219]. Pro tyto potřeby chemické laboratoře HZS ČR disponují výjezdovou mobilní chemickou laboratoří (Obr. 32), která je rozdělena do dvou částí. Jedna část zahrnuje technické prostředky a druhá část je tvořena mobilní laboratoří, ve které se na místě události dají provádět jednoduché laboratorní úkony. Pro tyto úkony je do laboratorní části dodávána elektrická energie buď z autobaterií ve vozidle, nebo pomocí elektrocentrály, která je součástí technických prostředků ve voze.



Obr. 32: mobilní chemická laboratoř HZS ČR

Výjezdové skupiny chemických laboratoří jsou v případě mimořádných událostí schopny na místě nejen odebrat vzorky ze všech typů matric, ale je i vhodným způsobem uchovávat (autochladnička) nebo rovnou analyzovat na místě. Právě toho lze využít při únicích rizikových kovů, za předpokladu, že bude vyvinuta vhodná, dostatečně citlivá prekoncentrační technika, která bude použitelná v prostorech mobilní chemické laboratoře s běžným vybavením této laboratoře, jakým je energiovědisperzní rentgenofluorescenční analyzátor. Právě toto bylo jeden z hlavních cílů této práce – vytvořit prekoncentrační techniku, která by podala v místě mimořádné události rychlé, dostatečně spolehlivé výsledky k posouzení rizika již během mimořádné události samotné.

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Použité chemikálie a roztoky

Agar pro mikrobiologii, Dorapis, Praha, Česká republika

Kyselina dusičná p.a. 65%, Penta, Chrudim, Česká republika

Kyselina chlorovodíková p.a. 35%, Penta, Chrudim, Česká republika

Hydroxid sodný p.a., Lach-Ner, s.r.o., Neratovice, Česká republika

Tetrahydroboritan sodný, VVR chemicals, Belgie

Jodid draselný p.a., Penta, Chrudim, Česká republika

Multielement standard solution IV for ICP, 1 000 mg/l, Merck, Darmstad, Německo

Multielement standard solution VIII for ICP, 100 mg/l, Merck, Darmstad, Německo

Certifikovaný referenční materiál Kadmium, 1 000 mg/l, Astasol[®], Praha, Česká republika

Certifikovaný referenční materiál Arsen, 1 000 mg/l, Astasol[®], Praha, Česká republika

Certifikovaný referenční materiál Zinek 1 000 mg/l, Astasol[®], Praha, Česká republika

Certifikovaný referenční materiál Měď, 1 000 mg/l, Astasol[®], Praha, Česká republika

Certifikovaný referenční materiál Nikl, 1 000 mg/l, Astasol[®], Praha, Česká republika

Certifikovaný referenční materiál Chrom, 1 000 mg/l, Astasol[®], Praha, Česká republika

Certifikovaný referenční materiál Olovo, 1 000 mg/l, Astasol[®], Praha, Česká republika

Referenční materiál – ICP multi-element standard solution X, 23 prvků v 6% HNO₃, Merck, Darmstad, Německo

Destilovaná voda vyrobená pomocí přístroje AquaOsmotic, Česká republika

6.2 Instrumentace

Ruční EDXRF analyzátor Delta X Professional, Olympus, Japonsko

Počítačový software Innov-X Delta Advanced PC software, Olympus, Japonsko

Plamenový atomový absorpční spektrometr VARIAN AA240, Varian, Německo

Počítačový software SpectrAA, Varian, Austrálie

Infračervený spektrometr Thermo Scientific Nicolet IR100 FT-IR s ATR nástavcem, USA

Počítačový software Omnic, Thermo Scientific, USA

Laboratorní váha Radwag PS 210.R2, Radwag, Česká republika

Jednorázové jednostranně otevřené XRF kyveta, Bas Rudice, Česká republika

Jednorázové oboustranně otevřené XRF kyveta, Bas Rudice, Česká republika

Jednorázová 4 µm polypropylenová folie, Bas Rudice, Česká republika

Jednorázová polypropylenová špachtle, VWR International, USA

Magnetická míchačka s ohřevem VWR Advanced VMS – C10, VWR International, USA

Sušárna Memmert UNE 200, Memmert, Německo

Sušárna Memmert UF 160, Memmert, Německo

Multimetr HACH HQ40D s pH elektrodou, Hach, Německo

Mobilní chemická laboratoř Hasičského záchranného sboru, Mercedes-Benz Sprinter, Německo

6.3 Statistické vyhodnocení analytických výsledků

6.3.1 Lineární pracovní rozsah použitím empirického testu zakřivení

Tato metoda je založena na výpočtu a změně směrnice čáry procházející měřícím bodem. Na kalibrační data (x, y) se aplikuje polynom druhého stupně a stanoví se koeficienty kalibrační funkce druhého stupně:

$$y = cx^2 + bx + a;$$

stanoví se citlivost R , podle vztahu:

$$R = \frac{y}{x};$$

pro jednotlivé body. První měřící bod, pro který je $R \geq R_0$ a všechny body níže jsou v lineárním rozsahu. Pro konvexní kalibrační křivky jsou požadavky na zakřivený rozsah $R > R_0$ a na lineární rozsah $R \leq R_0$ [220].

6.3.2 Mez detekce – LOD

Mez detekce je parametr, který hraje velmi významnou roli při validaci analytického postupu. Je to nejnižší koncentrace, která může být naměřena (detekována) se statistickou významností pomocí daného analytického postupu [205]. Podle International Union of Pure and Applied Chemistry (dále jen IUPAC) a American Chemical Society (dále jen ACS) se dá vyjádřit následujícím vztahem:

$$LOD = \frac{k_D \cdot s_b}{q_1},$$

kde $k_D = 3$, s_b je směrodatná odchylka signálu a q_1 je citlivost signálu slepého stanovení [206; 207; 208]. Stanovená hodnota LOD je rovněž považována za parametr, který popisuje kvalitu měření daného analytického postupu [221].

6.3.3 Mez stanovitelnosti – LOQ

Mez stanovitelnosti je považována za parametr, který popisuje kvalitu měření pro použitý analytický postup. Je definována jako nejnižší koncentrace, kterou lze stanovit pomocí daného analytického postupu se stanovenou přesností a nejistotou [221]. Podle IUPAC a ACS se dá vyjádřit následujícím vztahem:

$$LOQ = \frac{k_Q \cdot s_b}{q_1},$$

kde $k_Q = 10$, s_b je směrodatná odchylka signálu a q_1 je citlivost signálu slepého stanovení [222; 223; 224]. Stanovená hodnota LOQ je rovněž považována za parametr, který popisuje kvalitu měření daného analytického postupu [221].

6.3.4 z skóre

Parametr z skóre je standardizovaná míra výkonnosti, která se vypočítává pomocí výsledků účastníka, vztažné hodnoty a směrodatné odchylky pro posouzení způsobilosti [225]. Hodnota z skóre je v souladu s ISO/IEC 17043:2023. Hodnota z skóre výsledku zkoušky způsobilosti x_i se vypočítá pomocí následujícího vztahu [226]:

$$z_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sigma_{pt}}$$

Kde je x_i je výsledek účastníka, x_{pt} je vztažná hodnota, σ_{pt} je směrodatná odchylka pro posuzování způsobilosti.

Interpretace výsledků „z skóre“, dle ISO/IEC 17043:2023 je následující:

Je-li $|z| \leq 2,0$ je výsledek považován za přijatelný.

Je-li $2,0 < |z| < 3,0$ je výsledek považován za zdroj varovného podnětu.

Je-li $|z| \geq 3,0$ je výsledek považován za nepřijatelný [226].

6.4 Přenosný rentgenofluorescenční analyzátor Delta Professional X

Pro optimalizaci vyvinuté prekoncetrační metody a stanovení kadmia, arsenu, zinku, mědi, niklu, chromu a olova v reálných vzorcích byl použit přenosný energiově disperzní rentgenofluorescenční analyzátor Delta Professional X (Obr. 33).



Obr. 33: přenosný rentgenofluorescenční analyzátor (pXRF) Delta Professional X

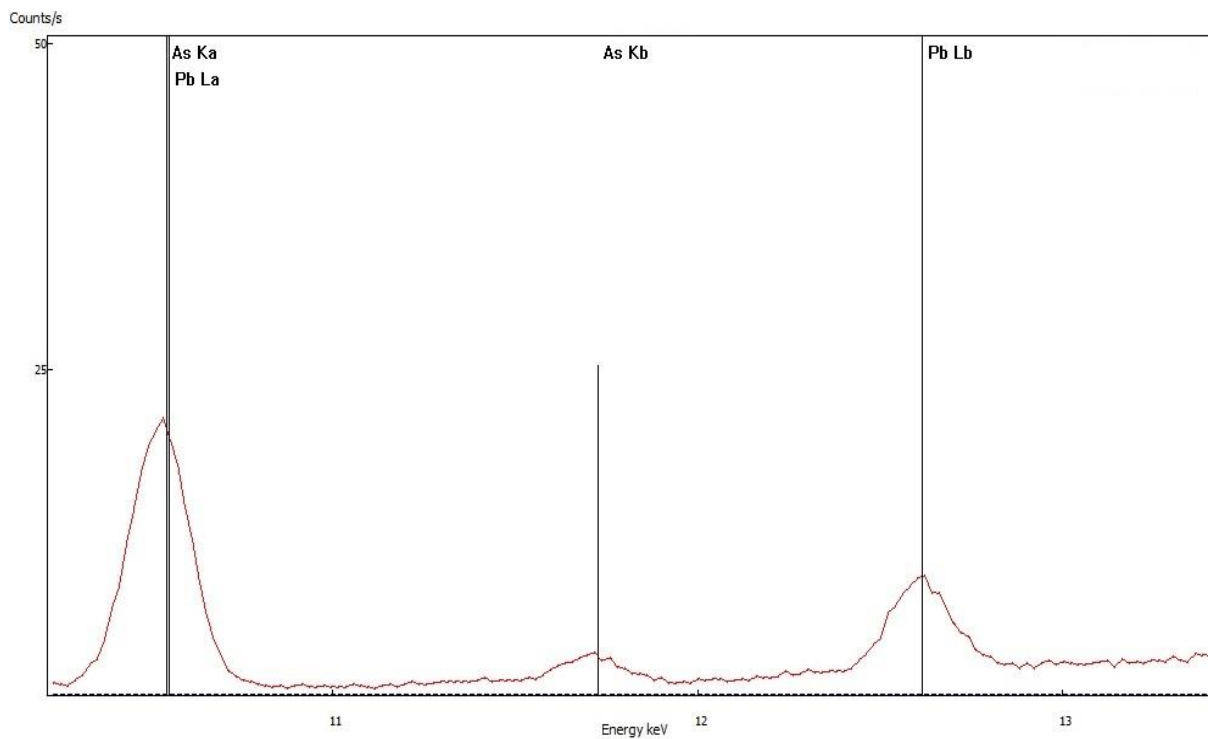
Toto přenosné zařízení používá jako zdroj rentgenova záření Rh výbojku o výkonu 4 W a díky své geometrii přístroj nepotřebuje vakuum. Analyzátor je vybavený křemíkovým driftovým detektorem SSD s rozlišením 150 ± 5 eV s integrovanou VGA kamerou s plným rozlišením a s možností zúžení svazku (kolimací) rentgenového záření z 9 mm na 3 mm. Přístroj může být od výrobce dodán s velkým množstvím měřících módů, které jsou vhodné pro různé využití přístroje (měření ryzosti kovů, geologické průzkumy atd.). Obvykle každý z těchto měřících módů používá minimálně dva paprsky (dvě po sobě jdoucí fáze měření). Použitý přístroj má dva měřící módy – Analytický plus a Geochem. Měřící mód Analytický plus měří ve třech fázích a používá pevné napětí pro svazky rentgenova záření podle použitého typu svazku v dané měřící fázi (8 kV, 13 kV a 40 kV). Oproti tomu druhý měřící mód Geochem měří ve dvou fázích a používá také pevné napětí pro svazky rentgenového záření, avšak o rozdílných napětích v dané měřící fázi (10 kV a 40 kV). Proud je automaticky upravován přístrojem v reálném čase (tzv. funkce škrcení proudu), aby bylo dosaženo optimální mrtvé doby pro konkrétní měřený vzorek. Dále přístroj disponuje šesti polohovým filtračním kolečkem, které nastavuje různé filtry podle použitého typu svazku rentgenova záření a materiálu vzorku detekovaného prvním paprskem. Automaticky se používá materiál filtru ke snížení/odstínění signálu z Rh výbojky a pozadí výbojky se odečítá automaticky softwarovými postupy. Přístroj má od výrobce přednastavené lineární kalibrace pro prvky od hořčíku až po plutonium, a to v rozsahu od desítek ppm (mg/l) až po procenta a naměřené hodnoty se v reálném čase zobrazují na displeji přístroje, ale dají se sledovat v reálném čase i v počítačovém softwaru Innov-X Delta Advanced.

Veškerá měření byla prováděna bez kolimace v měřícím módu Geochem, který používá svazky rentgenového záření v první fázi měření o napětí 40 kV a ve druhé fázi měření o napětí 10 kV. Jak je vidět v Tab. 22, každá fáze primárně měří jiné prvky, ovšem sledované prvky jsou primárně měřeny ve fázi první. Z toho důvodu byl zvolen delší měřící čas oproti fázi druhé, ve které naše zájmové prvky primárně měřeny nejsou.

Tab. 22: energie hlavních linií K a L jednotlivých prvků

prvek	měřící fáze (napětí)	K α [keV]	K β [keV]	L α [keV]	L β [keV]	měřící čas dané fáze [s]
As	I. (40 kV)	10,54	11,73	1,28	1,32	
Cd	I. (40 kV)	23,17	26,1	3,13	3,32	
Cr	I. (40 kV)	5,41	5,95	0,57	0,58	
Cu	I. (40 kV)	8,05	8,91	0,93	0,95	180
Ni	I. (40 kV)	7,48	8,26	0,85	0,87	
Pb	I. (40 kV)	74,97	84,94	10,55	12,61	
Zn	I. (40 kV)	8,64	9,57	1,01	1,03	
Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Ti, ...	II. (10 kV)	-	-	-	-	30

Dále jsou v Tab. 22 uvedeny hodnoty energií hlavních linií K a L pro dané prvky. V tabulce lze pozorovat běžný problém XRF analýzy a to ten, že je často velmi obtížné oddělit sdílené hlavní linie olova a arsenu. Tyto kovy mají téměř stejnou energii pro Pb La (10,55 keV) a As K α (10,54 keV). Tento překryv můžete vidět na Obr. 34.



Obr. 34: XRF spektrum ukazuje překryv hlavních linií arsenu a olova

V některých typech prací je tento problém řešen tak, že pro kvantitativní a kvalitativní analýzu jsou použity jiné energetické linie. Přesněji pro olovo se použije energetická linie L β (12,61 keV) a pro arsen energetická linie K β (11,73 keV), ovšem dochází k značné ztrátě citlivosti [227; 228]. Tento problém je v přístroji Delta Professional X vyřešen pomocí exponenciálního vzorce, který automaticky provádí správnou kompenzaci tohoto překryvu pomocí následujícího vzorce:

$$AS_{Pb} = AS_{no Pb} + \sqrt{Pb (ppm)}$$

a takto přepočtené výsledky se zobrazují na displeji přístroje [229].

6.5 Optimalizace prekoncentrační techniky

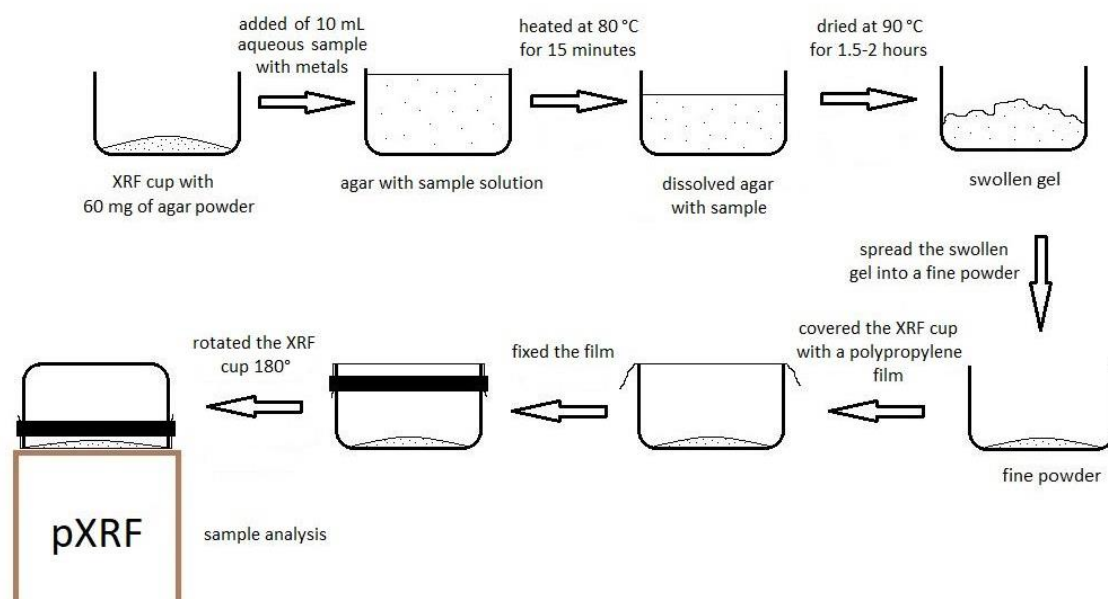
Vývoj této nové prekoncentrační techniky, která dostala pracovní označení „agar-pXRF“, se skládal z několika kroků. Nejprve byla provedena recalibrace měřicího přístroje, tak aby byla vhodná pro daný účel, tak jak to ve své práci zmiňuje Da Silva [212]. Za druhé byla provedena identifikace materiálu XRF kyvety a následně optimalizována teplota zahřívání a teplota sušení, tak aby nedošlo k poškození měřicí XRF kyvety a polypropylenového měřicího filmu. Poté následovalo optimalizování potřebného množství agarového prášku a zjištění hodnoty pH roztoku, při kterém bude dosaženo nejlepších prekoncentračních faktorů a zjištěna míra vzájemných rušivých vlivů mezi kovy. Optimalizovaný pracovní postup byl validován na několika úrovních oproti stanovení vzorků pomocí FAAS – nejprve pomocí standardního referenčního roztoku, za druhé pomocí vzorků o neznámé koncentraci kovů analyzované v mobilní chemické laboratoři a zatřetí pomocí skutečných vzorků při terénní analýze a následném laboratorním ověření pomocí metody SAR.

6.5.1 Optimalizace a verifikace přístroje

Byly připraveny kalibrační řady deseti vodných roztoků v koncentračním rozsahu 0 – 100 mg/l pro každý kov jednotlivě z komerčních standardů jednotlivých kovů. Následně byly tyto kalibrační roztoky proměřeny proti defaultní kalibraci přístroje (nahraná od výrobce). Z naměřených dat byly sestrojeny kalibrační křivky, z nichž byly stanoveny hodnoty faktoru a offsetu pro jednotlivé kovy. Tyto hodnoty jsou v podstatě konstanty, díky kterým dojde k úpravě algoritmu přístroje, který následně stanovuje koncentrace na základě uživatelské kalibrace. Tyto konstanty byly manuálně zadány a uloženy do přístroje. S tímto nastavením byly opětovně ověřeny všechny původní kalibrační řady jednotlivých kovů.

6.5.2 Pracovní postup prekoncentrace

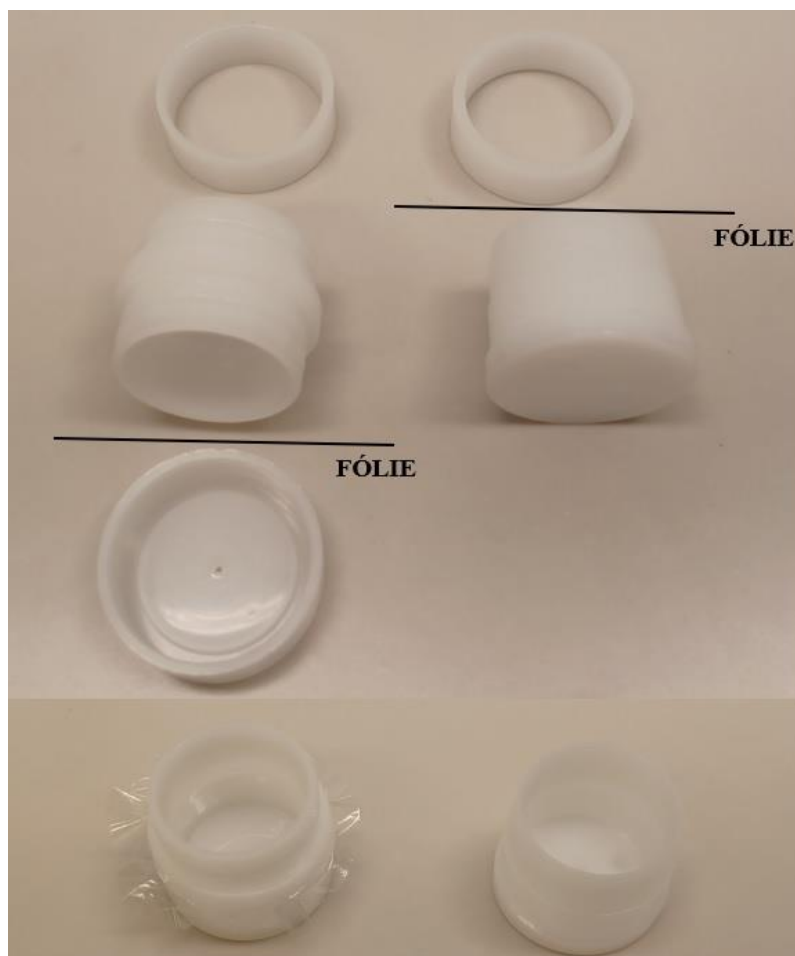
Na laboratorní vaze bylo do jednorázové XRF kyvety naváženo 60 mg agarového prášku. Následně bylo přidáno 10 ml roztoku, který obsahoval rizikové kovy. Poté se jednorázová XRF kyveta zahřívala na topné desce při 80 °C po dobu 15 minut. Dojde k rozpuštění agaru v roztoku a vzorek byl poté během procesu gelovatění ochlazen na laboratorní teplotu. Poté byl gel umístěn do laboratorní sušárny, kde se sušil při teplotě 90 °C po dobu 1,5 – 2 hodin, aby vznikl nabobtnaný gel. Po ochlazení na laboratorní teplotu byl nabobtnaný gel rozetřen v XRF kyvetě na prášek pomocí jednorázové polypropylenové špachtle z důvodu lepší homogenizace vzorku. Ten byl následně překryt 4 µm polypropylenovou folií, která byla zaaretována a po otočení vzorku o 180° měřena, tak aby polypropylenová folie byla v těsném kontaktu s pXRF. Schématické vyobrazení postupu je na Obr. 35.



Obr. 35: pracovní postup prekoncentrace [230]

6.5.3 Výběr vhodné XRF kyvety

Byly zkoumány dva typy XRF kyvet – jednostranně otevřená kyveta a oboustranně otevřená kyveta. Jednostranně otevřená XRF kyveta má pevné dno a po provedení prekoncentračního postupu se na druhou, otevřenou část kyvety, položí 4 μm polypropylenová folie, která se zafixuje pomocí plastového kroužku a po otočení a přesypání nabobtnaného agarového gelu se na této folii měří prekoncentrované PTE. Druhá zkoumaná varianta byla oboustranně otevřená XRF kyveta. Tato kyveta je v podstatě krátká trubka, na kterou se z obou stran dají položit 4 μm polypropylenové folie, které se dají zafixovat dvěma způsoby. Buď jako u první kyvety pomocí plastového kroužku, který se využívá nejčastěji k měření nebo pomocí jednorázového dna, které nahrazuje roli pevného dna. Výhodou druhé varianty má být to, že celý proces prekoncentrace probíhá na folii, na které má být nabobtnaný agarový gel měřen. Toho se dá dosáhnout sejmutím jednorázového dna a zafixováním folie pomocí plastového kroužku, jak je vyobrazeno na Obr. 36.



Obr. 36: typy kyvet; vlevo oboustranně otevřena XRF kyveta a vpravo jednostranně otevřená XRF kyveta

6.5.4 Výběr teploty zahřívání

Pomocí infračerveného spektrometru s ATR nástavcem byla provedena analýza XRF kyvety za účelem zjištění, o jaký materiál se jedná. Pomocí skalpelu byl vyříznut malý kousek XRF kyvety, který byl přitisknut na ATR nástavec. Následně byl materiál identifikován na základě nejlepší shody s knihovnou spekter přístroje. Poté byly vybrány tři teploty – 60 °C, 80 °C a 100 °C k výběru nejvhodnější teploty pro zahřívání XRF kyvety s agarem a kapalným vzorkem.

6.5.5 Výběr teploty sušení

Následně bylo optimalizováno nastavení pro sušení gelu v sušárně. Pro tento účel byly sledovány tři teploty – 80 °C, 90 °C a 100 °C. Nastavení sušárny bylo nastaveno pro nucený oběh na 90 % a omezovací klapka byla nastavena také na 90 %. Toto nastavení bylo nastaveno z důvodu větší cirkulace vzduchu a tím snížení negativních vlivů kyselých výparů na interiér sušárny.

6.5.6 Výtěžnost rizikových kovů v závislosti na množství použitého agaru

Byl připraven směsný zásobní roztok o koncentraci 50 mg/l sledovaných kovů, který byl smíchán v jednorázové XRF kyvetě s předem naváženým množstvím agarového prášku. Byly připravené tři navážky ve třech opakováních. První vzorek obsahoval 6 mg agarového prášku

a 10 ml zásobního roztoku, druhý vzorek obsahoval 60 mg agarového prášku a 10 ml zásobního roztoku a třetí vzorek obsahoval 600 mg agarového prášku a 9 ml zásobního roztoku. Takto připravené vzorky agarů a roztoků kovů byly podrobeny pracovnímu postupu.

6.5.7 Vliv pH na hodnotu prekoncentračního faktoru

Byly připraveny zásobní roztoky o koncentraci 50 mg/l pro každý PTE samostatně. Pro úpravu hodnot pH do kyselé oblasti byla použita kyselina dusičná a do zásadité oblasti hydroxid sodný. Hodnoty pH roztoků byly před provedením pracovního postupu ověřeny pomocí multimetru s pH elektrodou. Pro každý kov bylo připraveno dvanáct roztoků s pH v rozmezí od 1 do 12, ve třech opakováních.

6.5.8 Stanovení prekoncentračních faktorů

Byly připraveny dva směsné zásobní roztoky o koncentraci 50 mg/l a 100 mg/l sledovaných kovů a hodnotě pH rovno 1. Dvě rozdílné koncentrace byly zvoleny proto, aby se zjistilo, zda bude při dvou rozdílných koncentracích dosaženo shody v hodnotách prekoncentračních faktorů a díky tomu se budou dát tyto hodnoty považovat za správné a reprezentativní. K zásobním roztokům byl přidán agarový prášek a byl proveden pracovní postup pro každou koncentraci ve třech opakováních.

6.5.9 Vzájemné interference

Byl připraven zásobní roztok o koncentraci 100 mg/l pro každý jednotlivý kov při hodnotě pH rovno jedné. Z těchto roztoků byl připraven ředěním směsný vzorek vždy dvou různých kovů (např. As-Cu, As-Pb, As-Zn, atd.) o stejné koncentraci 50 mg/l. K takto připraveným vzorkům bylo přidáno 60 mg agarového prášku a byl proveden prekoncentrační postup ve třech opakování pro každý směsný vzorek.

6.5.10 Rozklad pevných vzorků (půd, či kalů)

Optimalizovaná metoda byla testována při použití třech různých kyselin, které se běžně používají k rozkladům půd. Tyto roztoky mají simulovat roztoky kyselin, které se používají při rozkladu půd nebo sedimentů s obsahem rizikových kovů. Na základě těchto výsledků bude vybrána kyselina/směs kyselin, která má nejmenší vliv na měření na pXRF.

Byly připraveny tři roztoky, které vždy obsahovaly všechny sledované kovy o stejné koncentraci (50 mg/l) a byly připraveny z certifikovaných referenčních materiálů. První roztok kovů byl doplněn po rysku odměrné baňky koncentrovanou kyselinou dusičnou, druhý koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a poslední roztok byl doplněn směsí kyselin chlorovodíkové a dusičné v poměru 3:1 (lučavka královská). Všechny tyto roztoky byly následně proměřeny na pXRF.

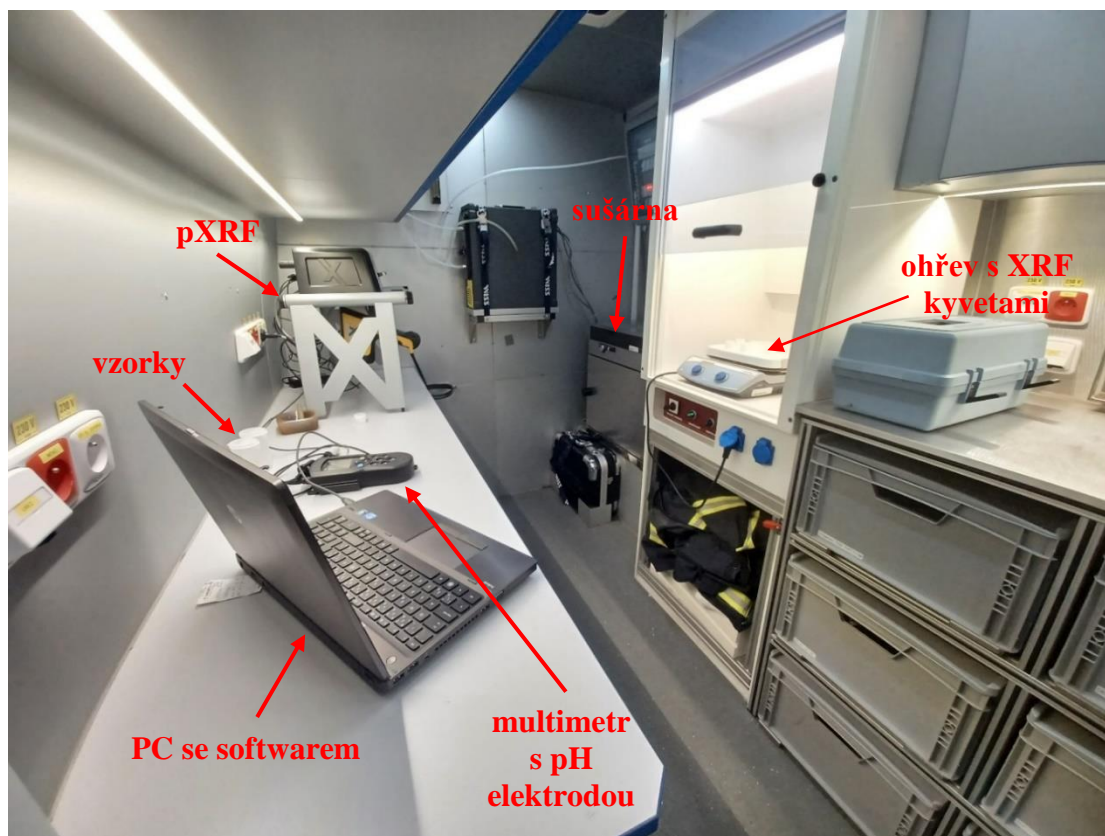
6.6 Verifikace metodiky

Pro ověření metody stanovení As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb a Zn ve vodných vzorcích byl použit referenční materiál (víceprvkový standardní roztok ICP X s 23 prvky v 6% HNO₃). Tento referenční materiál byl měřen pomocí ICP-OES a je navázán na příslušný standardní referenční materiály (SRM) Národního institutu pro standardy a technologie (NIST) a jeho certifikát je uvedený v Příloze 1 této práce. Využívá se jako ověřovací roztok pro testování metod, které jsou aplikovány na vzorky povrchových vod pro atomovou absorpční spektrometrii,

spektrofotometrii nebo jiné analytické techniky. Referenční materiál byl analyzován pomocí prekoncentrační metody agar-pXRF bez ředění.

6.7 Verifikace metodiky v terénu

Pro ověření metodiky v mobilní chemické laboratoři byly z komerčních standardních roztoků arsenu, kadmia, mědi, niklu, zinku, olova a chromu ($1,000 \pm 0,002$ g/l v 2% HNO₃, Analytika, Česká republika) připraveny dva vzorky různého složení a různých koncentrací PTE. Koncentrace PTE ve vzorcích byly zvoleny tak, aby je nebylo možné kvantifikovat pomocí pXRF jinak než po provedení prekoncentračního postupu (koncentrace v připravených roztocích se pohybovaly v řádu desítek µg/l, tj. pod LOD pXRF). Obsluha mobilní chemické laboratoře neznala množství prvků v jednotlivých vzorcích ani koncentrace stanovovaných prvků. Pro analýzu těchto vzorků v terénu bylo použito standardní vybavení mobilní chemické laboratoře Hasičského záchranného sboru ČR Obr. 37. Měření byla provedena na pXRF Delta Professional X, který měl optimalizované nastavení podle bodů uvedených výše. Získané hodnoty byly následně vyděleny stanovenými prekoncentračními faktory pro detekované kovy. To umožnilo vypočítat původní koncentraci kovu ve vzorku.



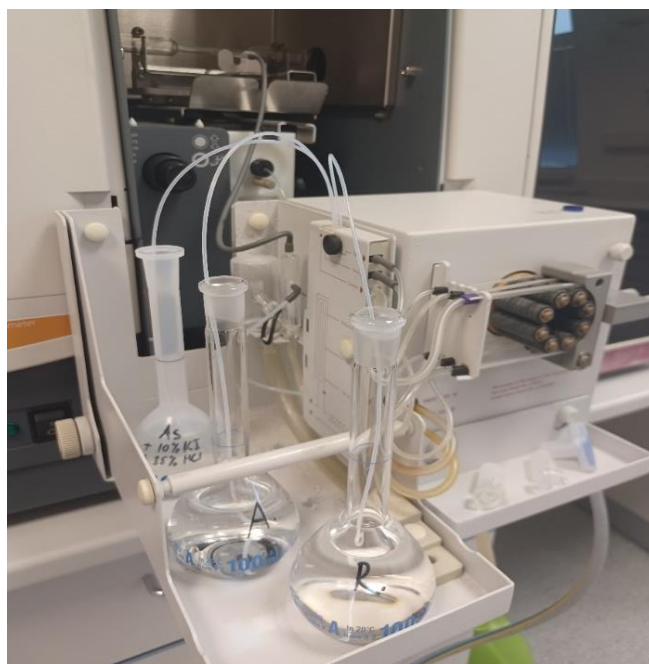
Obr. 37: interiér výjezdové laboratoře při provádění prekoncentračního postupu

Zároveň proběhla ověřovací analýza těchto kapalných vzorků na laboratorním plamenovém atomovém absorpčním spektrometru (FAAS), kdy plamen byl tvořen směsí vzduch a acetylén a základní parametry analýzy jako jsou vlnová délka, proud lampy, šířka štěrbiny jsou uvedeny v Tab. 23.

Tab. 23: nastavení FAAS pro jednotlivé prvky

prvek	vlnová délka [nm]	složení plamene			složení plamene	
		proud lampy [mA]	intenzita lampy [%]	šířka štěrbiny [nm]	vzduch [l/min]	acetylén [l/min]
As	193,7	7,0	50	0,5	13,5	2,1
Cd	228,8	5,0	40	0,5	13,5	2,0
Cr	357,9	8,0	40	0,2	13,5	2,9
Cu	324,8	8,0	100	0,5	13,5	2,0
Ni	232,0	8,0	5	0,2	13,5	2,0
Pb	217,0	5,0	20	1,0	13,5	2,0
Zn	213,9	8,0	100	1,0	13,5	2,0

Koncentrace As byla stanovena pomocí techniky generování hydridů. Oproti ostatním roztokům kovů nebyly vzorky pro analýzu arsenu analyzovány bez úpravy. Před analýzou byly roztoky upraveny pomocí 10% roztoku jodidu draselného a koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Poměr byl následující KI : HCl : vzorek - 10 : 8,9 : 81,1 do 100 ml odměrné baňky s přepočtovým faktorem 1,23. Dále se připravil redukční roztok, který obsahoval 0,6 % tetrahydroboritanu sodného s 0,5 % hydroxidu sodného. Okyselujícím roztokem byla 10 mol/l kyselina chlorovodíková. Jako inertní plyn byl použit dusík. Hydridy jsou následně vedeny do koncentrační trubice, při zapáleném plameni (viz Obr. 38).



Obr. 38: instrumentace pro techniku generování hydridů na FAAS

Stanovené výsledky byly součástí mezilaboratorní zkoušky, a proto byly výsledky stanovené pomocí prekoncentrační techniky agar-pXRF a přímo z roztoku pomocí FAAS zaslány do externí laboratoře ke statistickému vyhodnocení naměřených dat. Tato externí laboratoř provedla přípravu analyzovaných vzorků a znala jejich přesné složení. O úspěšnosti stanovení byl následně vypracován protokol, který na základě statistického parametru z skóre stanovoval, zda-li je výsledek vyhovující, varovný nebo nevyhovuje vůbec.

6.8 Analýza reálných vzorků

Reálné vzorky byly odebrány z hasební odpadní vody po požárech akumulčních baterií domácích fotovoltaických elektráren. Akumulační baterie domácích fotovoltaických elektráren se v reálu skládají z většího množství autobaterií, které jsou na sebe naskládány a navzájem propojeny, tak aby zabíraly co nejméně místa. V lepších případech bývají umístěny na pojízdných konstrukcích, aby se s nimi lépe manipulovalo při zapojování, nebo právě při likvidaci následků nežádoucího stavu hoření. Jak je vidět na Obr. 39, v tomto případě se jednalo o 7 ks autobaterií, které byly naskládány na sebe ve dvou řadách a čtyřech sériích. Dohromady tedy 56 ks autobaterií.



Obr. 39: konstrukce akumulčního bateriového uložistě po požáru

Při požárech takovýchto akumulčních baterií je zapotřebí takovýto soubor neustále prolévat dostatečným množstvím vody, aby nedošlo ke spontánní reakci lithia se vzduchem. To by mělo za následek opětovný rozvoj požáru. Z toho důvodu se tyto bateriové uložistě ponoří do mobilních nádrží/kontejnerů a na několik dnů se zalijí vodou, aby se této reakci zamezilo (viz Obr. 40). Po uplynutí této doby by už k této nežádoucí reakci nemělo dojít a manipulace s bateriemi by měla být bezpečná. Nevýhodou takovýchto typů zásahu je, že tyto bateriové soubory představují poměrně velkou hmotnost (váha jedné baterie může být přibližně 10 kg). Další nevýhodou je, že ne vždy jsou tyto bateriové soubory uloženy na místě, ze kterého by se daly jednoduše vyvést/přenést jako celek.



Obr. 40: bateriové uložení po požáru – zalité vodou

Z takovýchto nádrží byly odebrány tři vzorky pro analýzu těžkých kovů. První vzorek byl odebrán ve Zbýšově, druhý vzorek byl odebrán v Brně a třetí vzorek byl odebrán v Podivíně. Po odběru byly vzorky okyseleny kyselinou dusičnou a přefiltrovány přes polytetrafluorethylenový filtr o průměru 0,45 μm . Na odebrané vzorky s neznámým složením byla použita metoda spike and recovery (SAR), ke kterým bylo přidáno 50 a 100 $\mu\text{g/l}$ sledovaných kovů. Nakonec byla navržená metodika prekoncentrace použita pro kvalitativní a kvantitativní analýzu PTE ze vzorků hasebních odpadních vod pomocí prekoncentrační metody agar-pXRF.

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

7.1 Optimalizace pracovního postupu

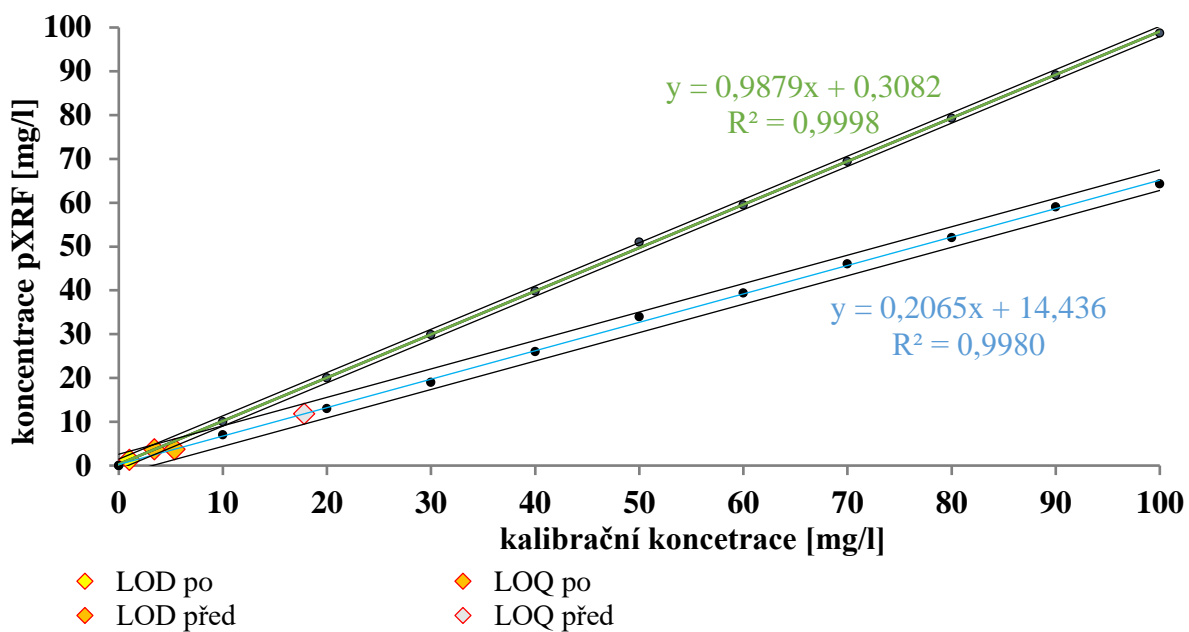
7.1.1 Optimalizace a verifikace přístroje

Kalibrační roztoky byly měřeny tak, jak je popsáno v předchozí části. Kalibrační křivky naměřené s defaultním nastavením (před ověřením) jsou na Obr. 41, Obr. 43, Obr. 45, Obr. 47, Obr. 49, Obr. 51 a Obr. 53 vyznačeny modrou barvou. Úpravou těchto naměřených dat byly stanoveny hodnoty faktoru a offsetu, které jsou uvedeny v Tab. 24. Tyto hodnoty jsou v podstatě konstanty, díky kterým dojde k úpravě algoritmu přístroje, který následně stanovuje koncentrace na základě naměřené kalibrace uživatele a ne pomocí defaultní kalibrace od výrobce.

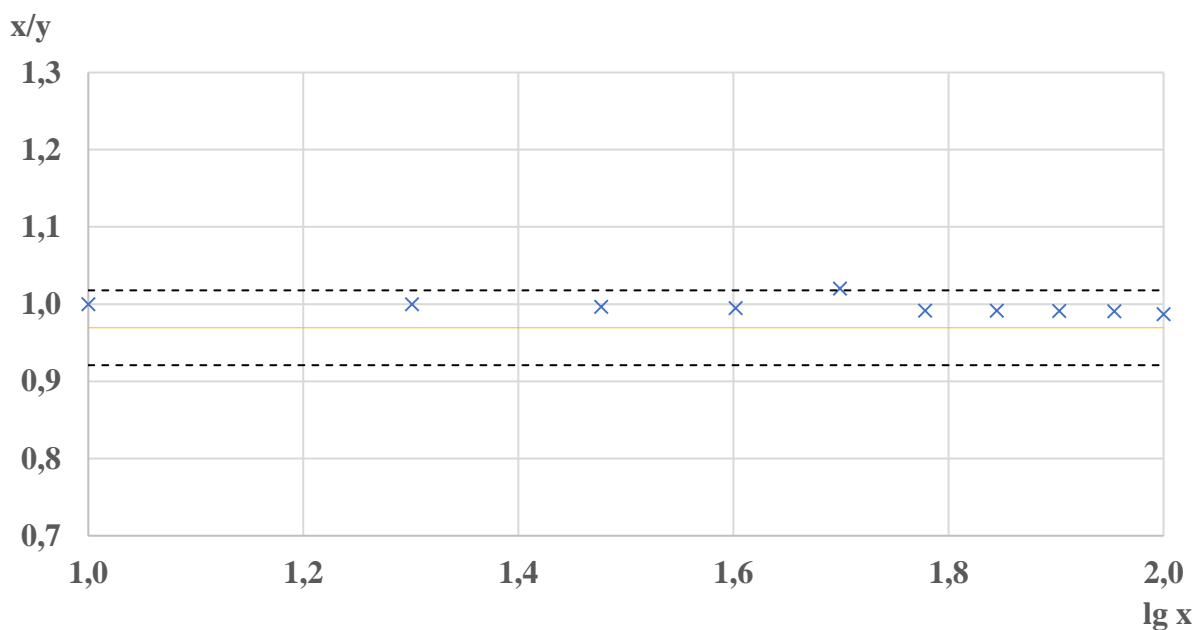
Tab. 24: stanovené hodnoty faktorů a offsetů

kov	hodnota faktoru []	hodnota offsetu []
arsen	1,008 442	$4,427 \cdot 10^{-4}$
kadmium	1,330 546	$-2,790 \cdot 10^{-3}$
chrom	0,637 434	$-8,154 \cdot 10^{-3}$
měď	0,991 776	$5,413 \cdot 10^{-4}$
nikl	0,727 023	$2,299 \cdot 10^{-4}$
olovo	0,733 547	$-6,934 \cdot 10^{-5}$
zinek	0,832 754	$2,458 \cdot 10^{-4}$

Hodnoty faktorů a offsetů byly manuálně zadány pro každý kov do pXRF. Po jejich uložení byly totožné kalibrační roztoky proměřeny znovu. Bylo zjištěno, že vytvořené kalibrační křivky po zadání faktorů a offsetů poskytují přesnější výsledky pro nízké koncentrace kovů v roztocích. V obou případech byla ověřena linearita měření a v kalibračních křivkách jsou zaneseny i hodnoty LOD a LOQ. V následujících Obr. 41, Obr. 43, Obr. 45, Obr. 47, Obr. 49, Obr. 51 a Obr. 53, lze porovnat lineární závislost před (modrá barva) a po ověření (zelená barva). Na Obr. 42, Obr. 44, Obr. 46, Obr. 48, Obr. 50, Obr. 52 a Obr. 54 jsou graficky znázorněny test zakřivení pro jednotlivé prvky dle požadavku ČSN ISO 8466-1:2023 [220].



Obr. 41: kalibrační křivka EDXRF pro arsen před (modrá) a po recalibraci (zelená)



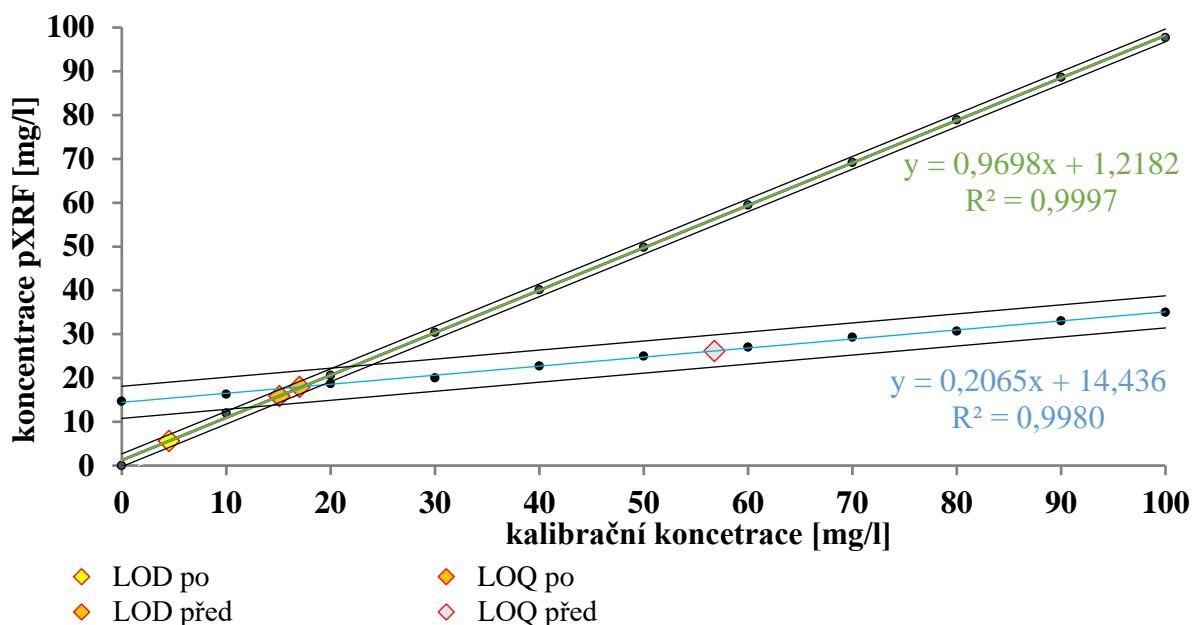
Obr. 42: test zakřivení pro stanovení arsenu technikou EDXRF

Získaná kalibrační funkce druhého stupně pro arsen:

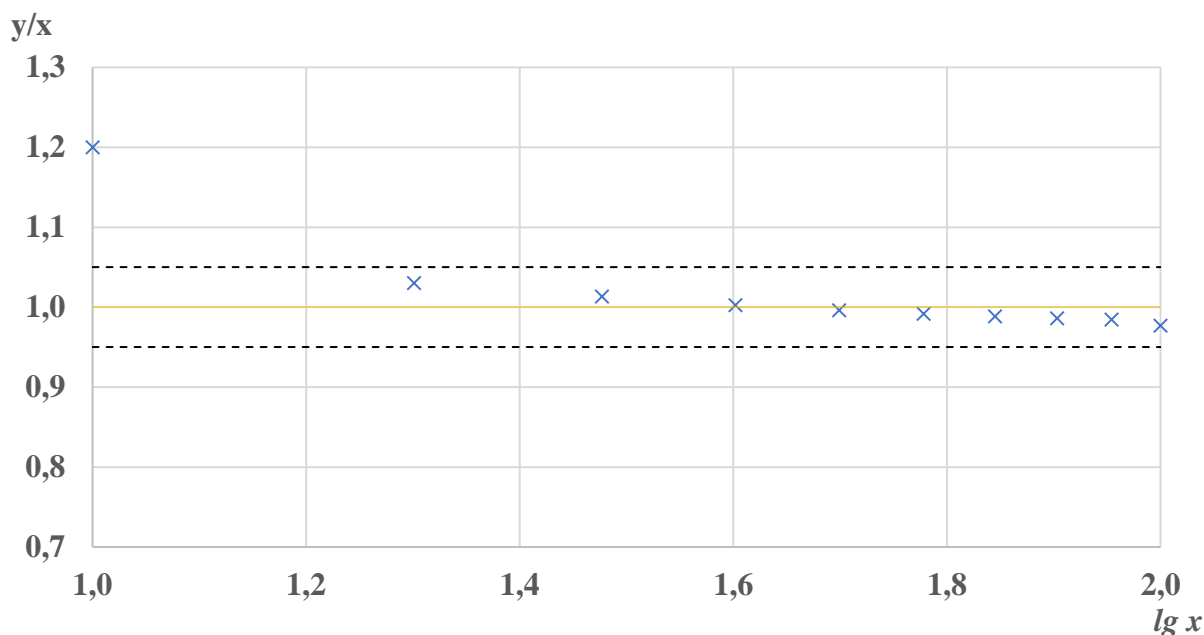
$$y = -0,0003x^2 + 1,0204x - 0,238;$$

protože je koeficient kvadratického členu záporný, jedná se o konkávní kalibrační křivku. Proto je prahová hodnota citlivosti $R_0 = 0,95 \times b = 0,96938$.

Jelikož pro citlivost R všech měřících bodu platí $R \geq R_0$. Z toho vyplývá, že kalibrační křivku lze považovat za lineární od prvního do desátého měřícího bodu. Lineární pracovní rozsah začíná od koncentrace 10 mg/l.



Obr. 43: kalibrační křivka EDXRF pro kadmium před (modrá) a po recalibraci (zelená)



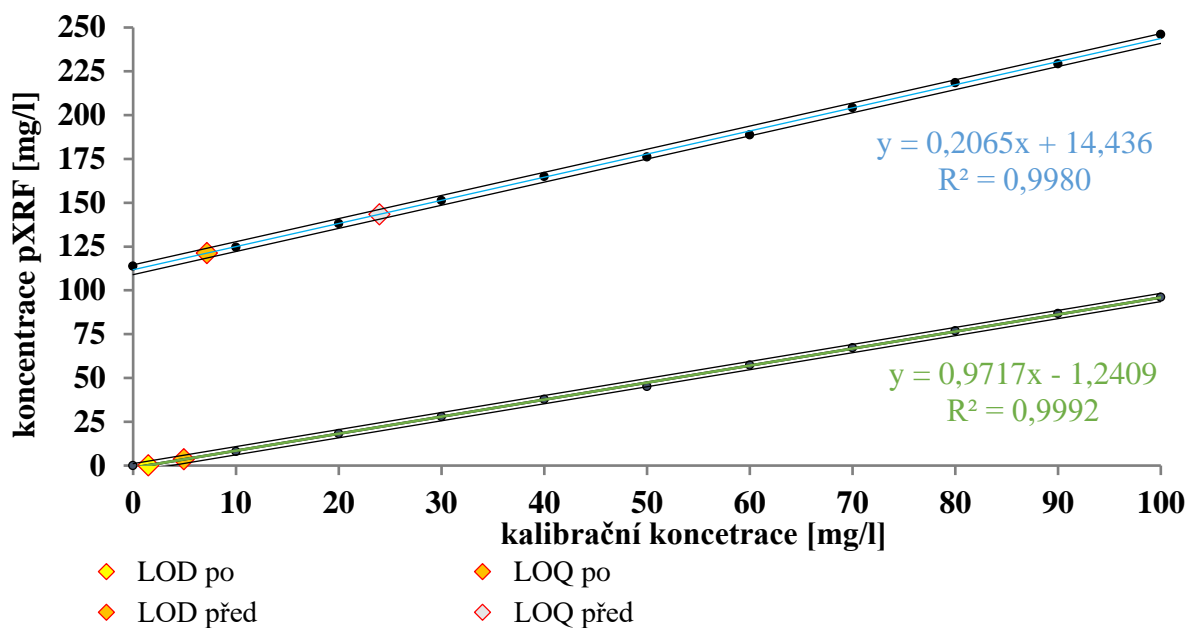
Obr. 44: test zakřivení pro stanovení kadmia technikou EDXRF

Získaná kalibrační funkce druhého stupně pro kadmium:

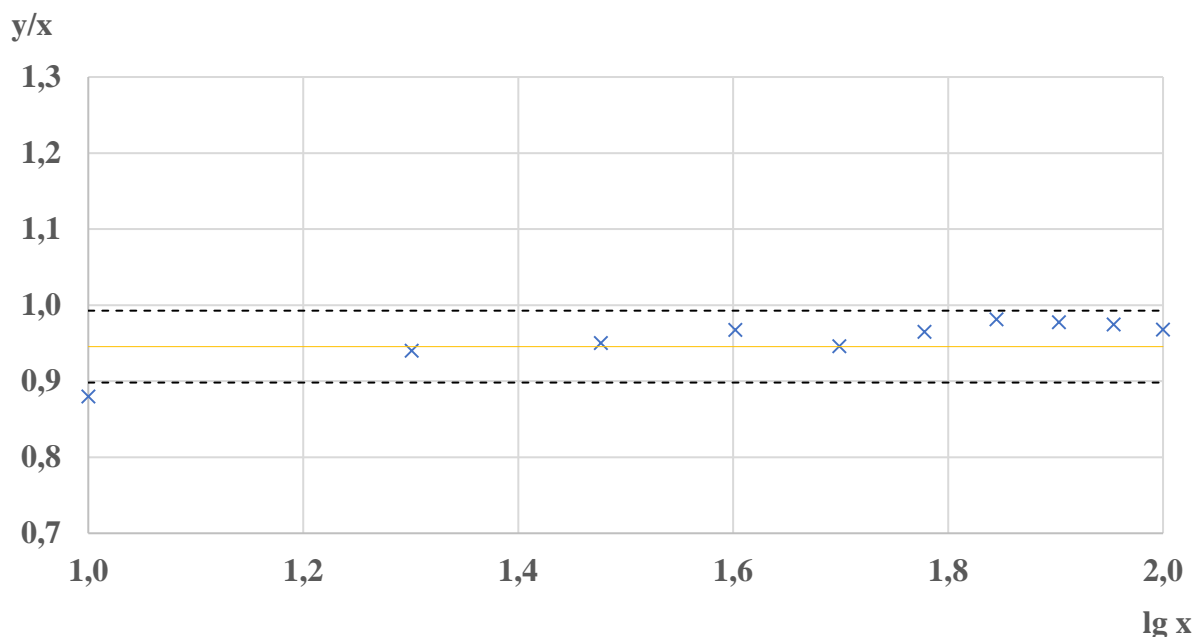
$$y = 0,00008x^2 + 0,9525x + 1,97;$$

protože je koeficient kvadratického členu kladný, jedná se o konvexní kalibrační křivku. Proto je prahová hodnota citlivosti $R_0 = 1,05 \times b = 1,000125$.

Jelikož pro citlivost R prvního měřícího bodu platí $R > R_0$, patří první bod do zakřivené části kalibrační funkce. Pro druhý měřící bod platí $R \leq R_0$. Z toho vyplývá, že kalibrační křivku lze považovat za lineární od druhého do desátého měřícího bodu. Lineární pracovní rozsah začíná od koncentrace 20 mg/l.



Obr. 45: kalibrační křivka EDXRF pro chrom před (modrá) a po recalibraci (zelená)



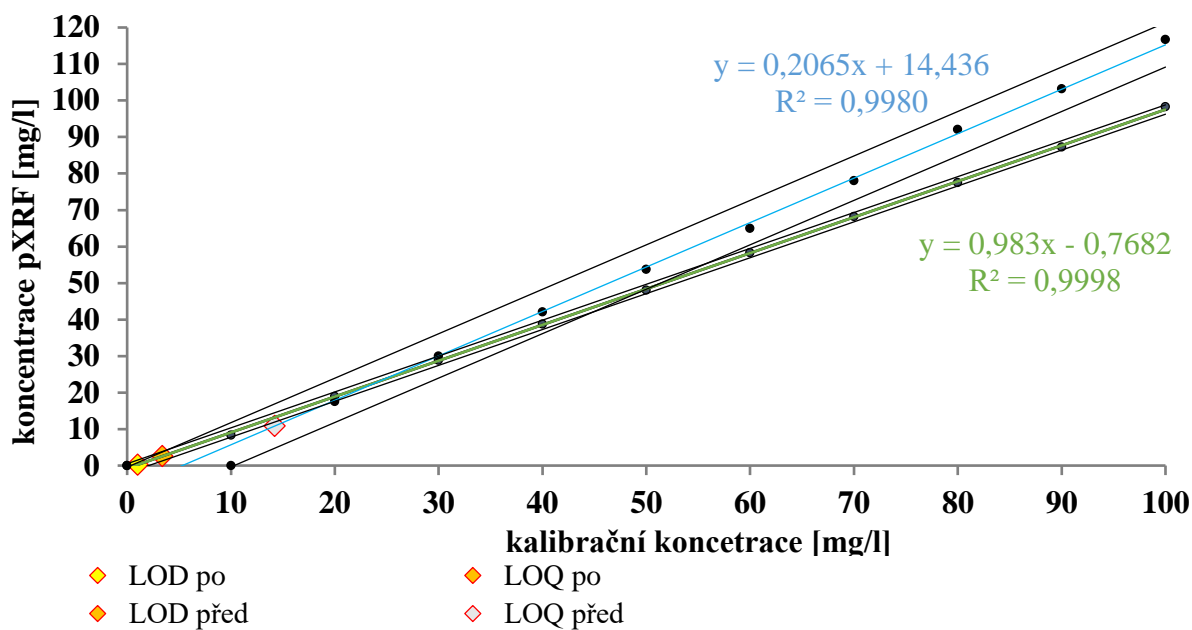
Obr. 46: test zakřivení pro stanovení chromu technikou EDXRF

Získaná kalibrační funkce druhého stupně pro chrom:

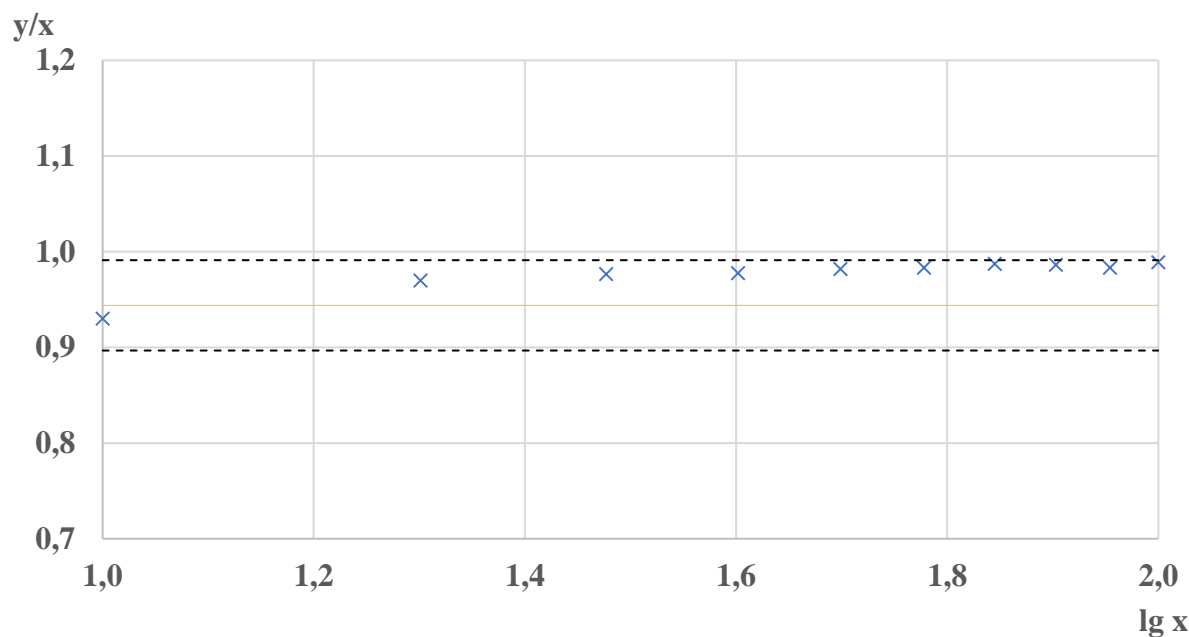
$$y = -0,0001x^2 + 0,9968x - 1,2317;$$

protože je koeficient kvadratického členu záporný, jedná se o konkávní kalibrační křivku. Proto je prahová hodnota citlivosti $R_0 = 0,95 \times b = 0,94544$.

Jelikož pro citlivost R prvního měřícího bodu platí $R < R_0$, patří první bod do zakřivené části kalibrační funkce. Pro druhý měřící bod platí $R \geq R_0$. Z toho vyplývá, že kalibrační křivku lze považovat za lineární od druhého do desátého měřícího bodu. Lineární pracovní rozsah začíná od koncentrace 20 mg/l.



Obr. 47: kalibrační křivka EDXRF pro měď před (modrá) a po recalibraci (zelená)



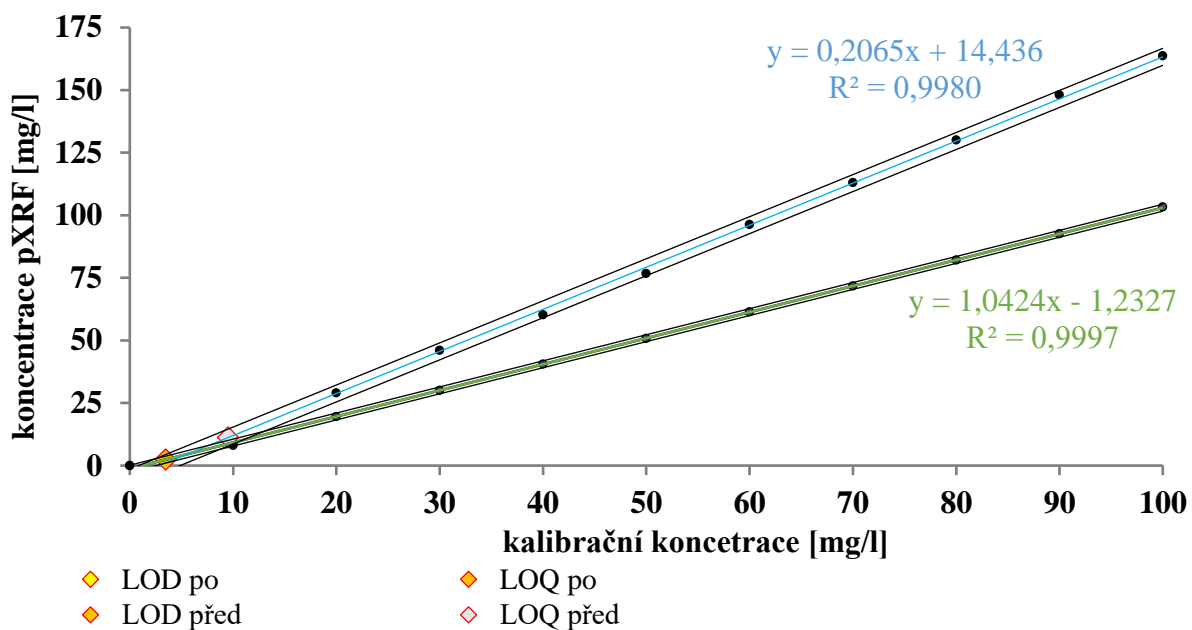
Obr. 48: test zakřivení pro stanovení mědi technikou EDXRF

Získaná kalibrační funkce druhého stupně pro měď:

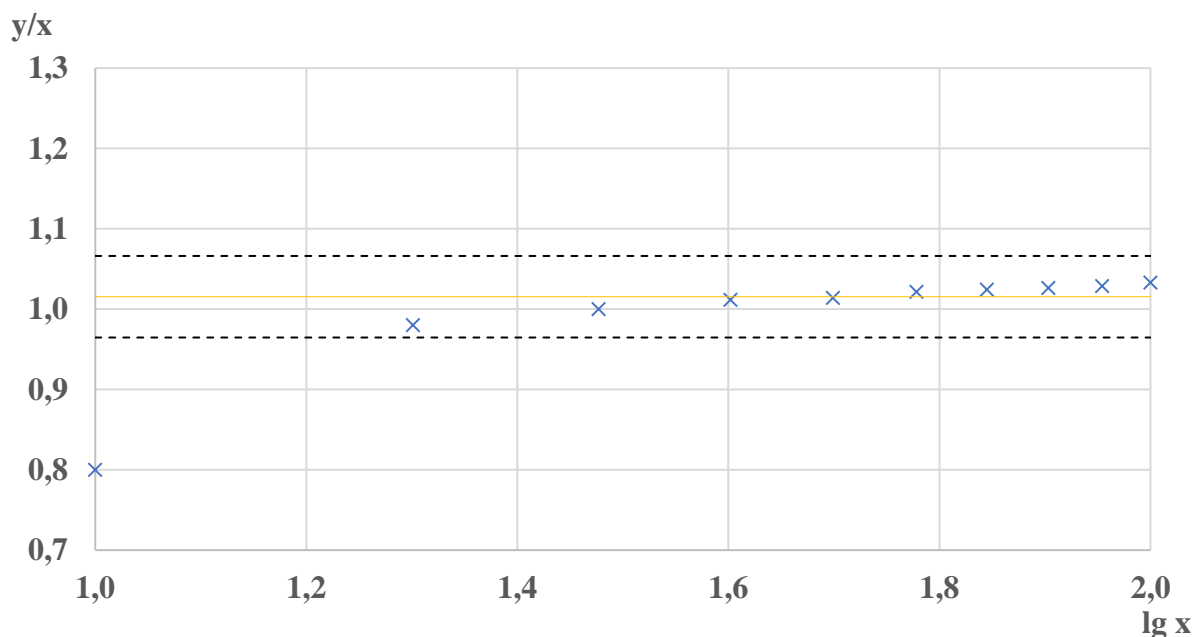
$$y = -0,000008x^2 + 0,9936x - 0,5567;$$

protože je koeficient kvadratického členu záporný, jedná se o konkávní kalibrační křivku. Proto je prahová hodnota citlivosti $R_0 = 0,95 \times b = 0,94392$.

Jelikož pro citlivost R všech měřících bodů platí $R \geq R_0$. Z toho vyplývá, že kalibrační křivku lze považovat za lineární od prvního do desátého měřícího bodu. Lineární pracovní rozsah začíná od koncentrace 10 mg/l.



Obr. 49: kalibrační křivka EDXRF pro nikl před (modrá) a po recalibraci (zelená)



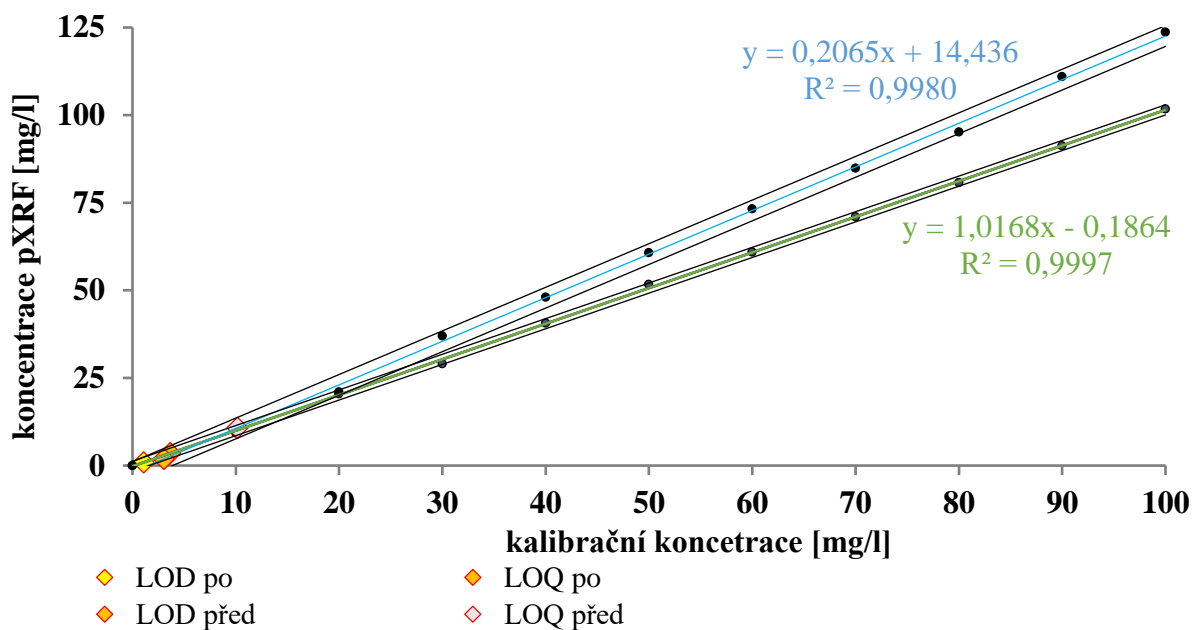
Obr. 50: test zakřivení pro stanovení niklu technikou EDXRF

Získaná kalibrační funkce druhého stupně pro nikl:

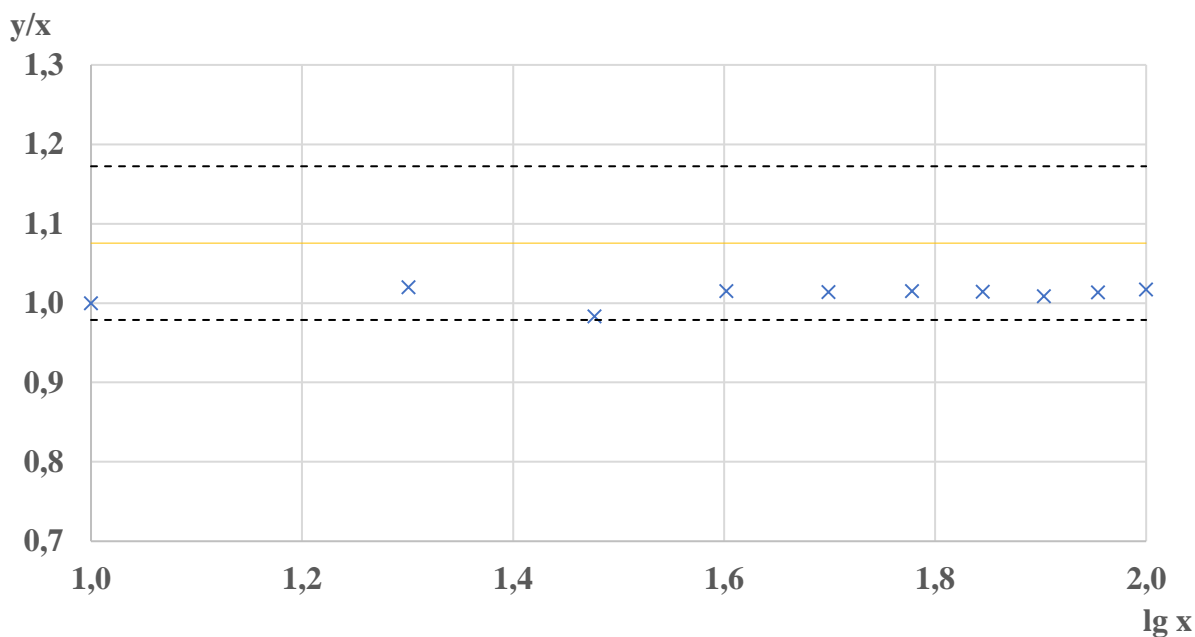
$$y = -0,00002x^2 + 1,0689x - 2,173;$$

protože je koeficient kvadratického členu záporný, jedná se o konkávní kalibrační křivku. Proto je prahová hodnota citlivosti $R_0 = 0,95 \times b = 1,015455$.

Jelikož pro citlivost R prvního měřícího bodu platí $R < R_0$, patří první bod do zakřivené části kalibrační funkce. Pro druhý měřící bod platí $R \geq R_0$. Z toho vyplývá, že kalibrační křivku lze považovat za lineární od druhého do desátého měřícího bodu. Lineární pracovní rozsah začíná od koncentrace 20 mg/l.



Obr. 51: kalibrační křivka EDXRF pro olovo před (modrá) a po recalibraci (zelená)



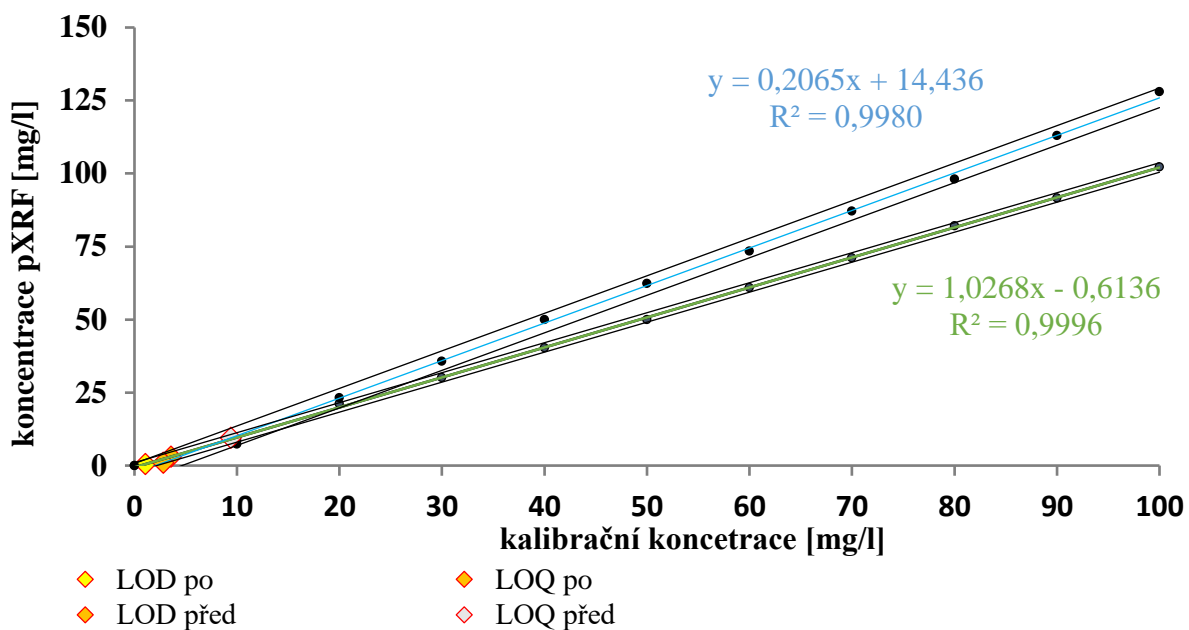
Obr. 52: test zakřivení pro stanovení olova technikou EDXRF

Získaná kalibrační funkce druhého stupně pro olovo:

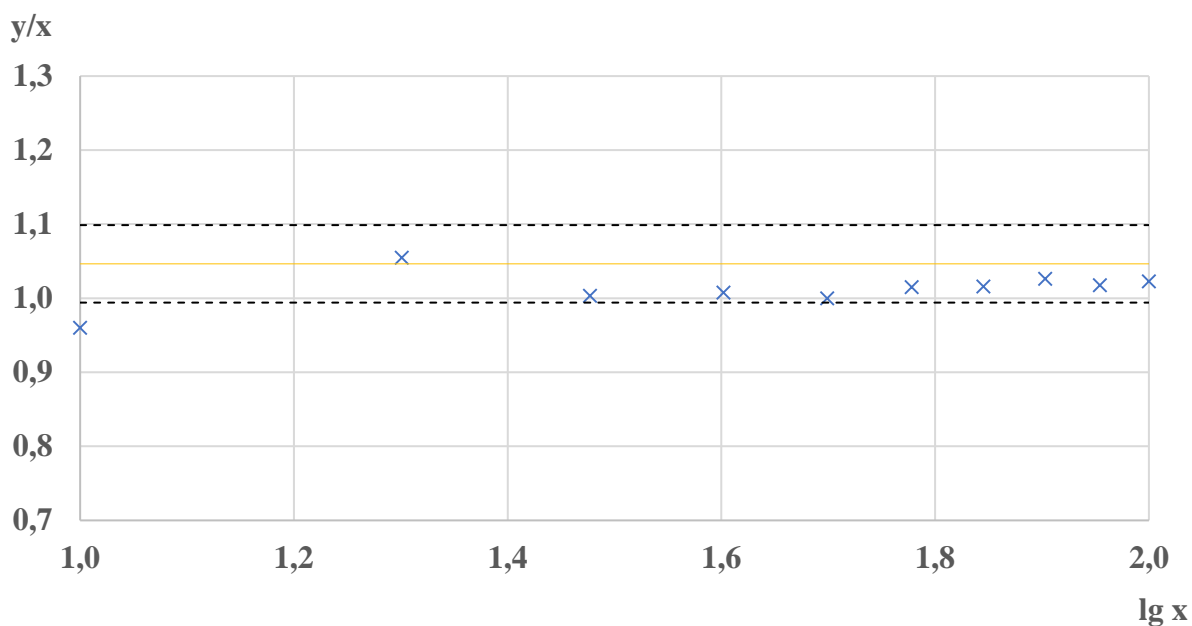
$$y = 0,00008x^2 + 1,0088x - 0,1067;$$

protože je koeficient kvadratického členu kladný, jedná se o konvexní kalibrační křivku. Proto je prahová hodnota citlivosti $R_0 = 1,05 \times b = 1,075515$.

Jelikož pro citlivost R všech měřící bod platí $R \leq R_0$. Z toho vyplývá, že kalibrační křivku lze považovat za lineární od prvního do desátého měřícího bodu. Lineární pracovní rozsah začíná od koncentrace 10 mg/l.



Obr. 53: kalibrační křivka EDXRF pro zinek před (modrá) a po recalibraci (zelená)



Obr. 54: test zakřivení pro stanovení zinku technikou EDXRF

Získaná kalibrační funkce druhého stupně pro zinek:

$$y = 0,0003x^2 + 0,9966x + 0,1067;$$

protože je koeficient kvadratického členu kladný, jedná se o konvexní kalibrační křivku. Proto je prahová hodnota citlivosti $R_0 = 1,05 \times b = 1,04643$.

Jelikož pro citlivost R prvního měřícího bodu platí $R > R_0$, patří první bod do zakřivené části kalibrační funkce. Pro druhý měřící bod platí $R \leq R_0$. Z toho vyplývá, že kalibrační křivku lze považovat za lineární od druhého do desátého měřícího bodu. Lineární pracovní rozsah začíná od koncentrace 20 mg/l.

Ze získaných kalibračních závislostí byly stanoveny hodnoty meze detekce (LOD) a meze stanovitelnosti (LOQ) pro srovnání před ověřením a po ověřením pro pXRF. Vzhledem k vyšší citlivosti pro nižší koncentrace došlo k výraznému zlepšení limitů detekce a limitů kvantifikace. Tab. 25 ukazuje LOD a LOQ vypočtené z kalibračních závislostí, které byly měřeny na pXRF. Tyto hodnoty jsou zaneseny do Obr. 41, Obr. 43, Obr. 45, Obr. 47, Obr. 49, Obr. 51 a Obr. 53.

Tab. 25: stanovené LOD a LOQ pXRF před a po recalibraci

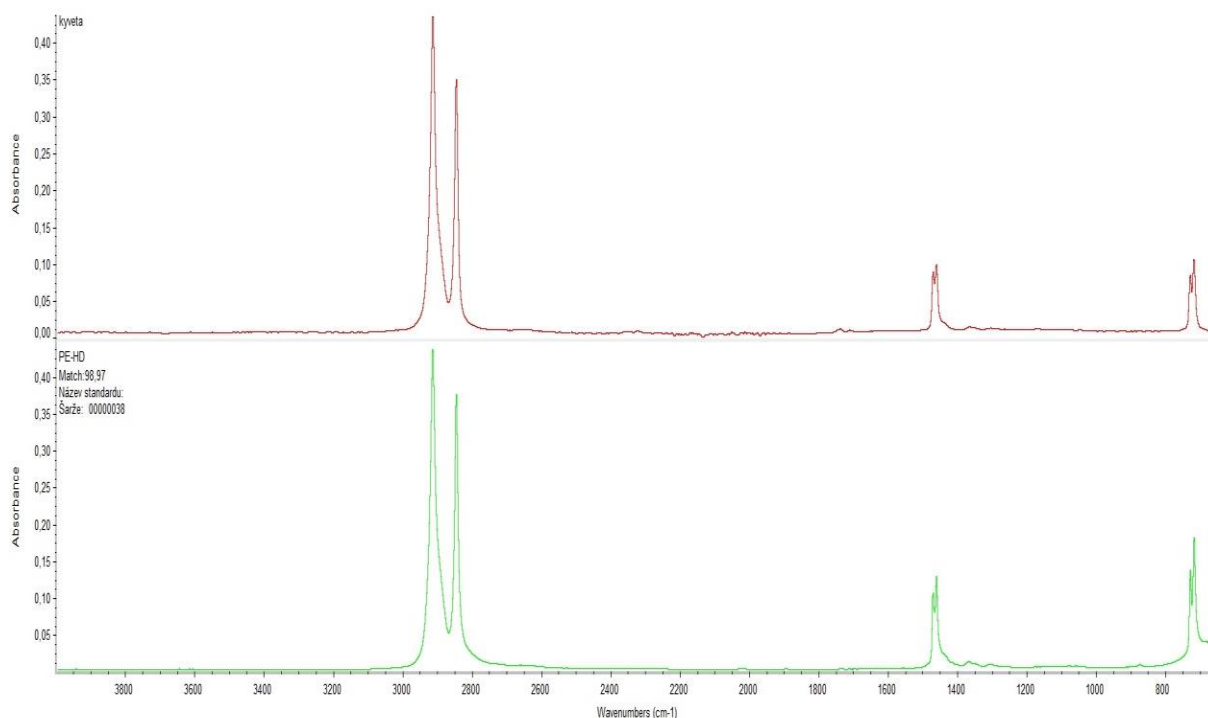
kov	LOD [mg/l]		LOQ [mg/l]	
	původní nastavení	recalibrované nastavení	původní nastavení	recalibrované nastavení
	pXRF	pXRF	pXRF	pXRF
As	5,35	1,03	17,82	3,43
Cd	17,04	4,53	56,80	15,11
Cr	7,19	1,48	23,97	4,94
Cu	4,26	1,02	14,20	3,40
Ni	2,85	1,04	9,51	3,47
Pb	3,05	1,09	10,17	3,65
Zn	2,82	1,07	9,40	3,58

7.1.2 Výběr vhodné XRF kyvety

Bylo zjištěno, že jako nejvhodnější XRF kyveta pro tento pracovní postup je kyveta jednostranně otevřená. Jelikož je nabobtnaný gel zapotřebí pro lepší homogenizaci rozetřít bylo u oboustranně otevřené kyvety velmi těžké provést rozetření na měřící folii, tak aby nedošlo k jejímu protrhnutí. Další problémová část u oboustranně otevřené XRF kyvety bylo sejmutí nasazovacího dna, které se následně vyměnilo za aretační kroužek, který fixuje měřící folii na XRF kyvetě před měřením na pXRF. Pokud nedošlo k poškození měřící folie při rozetření nabobtnaného gelu, tak k jejímu poškození došlo právě při tomto úkonu, kdy je zapotřebí vyvinout značné úsilí k sejmutí dna. Z toho důvodu je lepší jednostranně otevřená XRF kyveta, jelikož má pevné dno a až po rozetření se na otevřenou část XRF kyvety nasazuje měřící folie. Díky tomu nehrozí protržení folie a ztráta analytu vysypáním. Před provedením tohoto testu byl předpoklad, že vhodnější pro měření bude oboustranně otevřená XRF kyveta, kdy veškerý pracovní postup probíhá na měřící folii. Avšak praktické ověření zjistilo uvedené nedostatky, a proto byla pro měření zvolena jednostranně otevřená XRF kyveta.

7.1.3 Výběr teploty zahřívání

Infračervený spektrometr s ATR nástavcem našel nejlepší shodu s 98,97% pravděpodobností se spektrem polyetylenu s vysokou hustotou (PE-HD), jak lze vidět ve spektru na Obr. 55.



Obr. 55: FTIR spektrum materiálu XRF kyvety

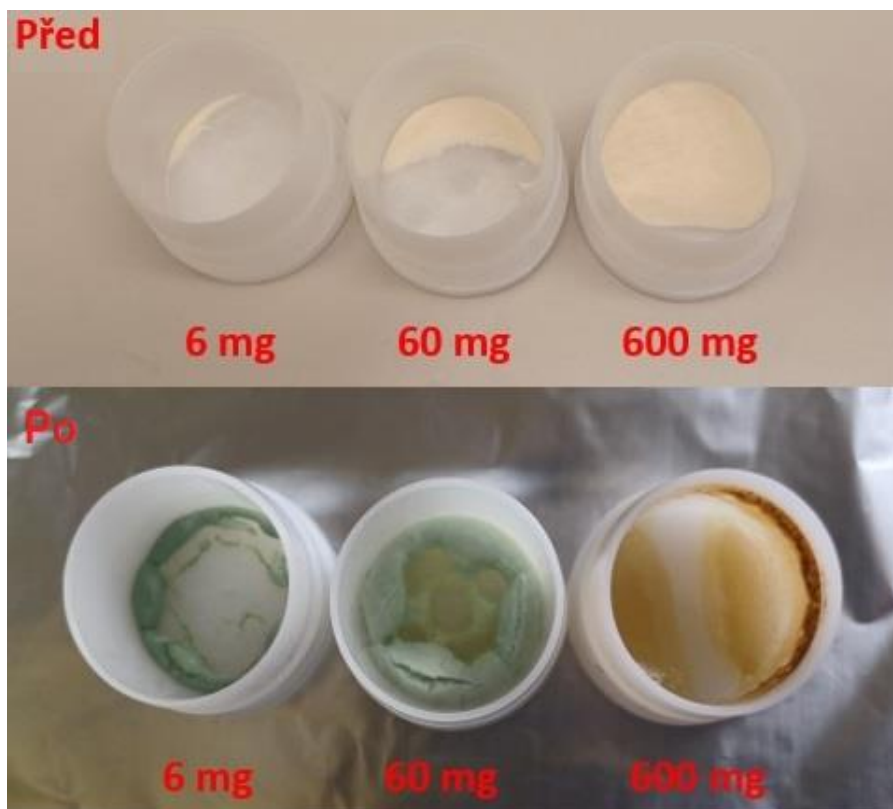
Bylo zjištěno, že teplota 100 °C není pro tento účel vhodná, neboť došlo k destrukci XRF kyvety a vylití obsahu na topnou desku. U teplot 60 °C a 80 °C k poškození kyvety již nedošlo. Jelikož na zahájení procesu gelovatění postačují obě tyto teploty, jako vhodnější byla zvolena vyšší teplota 80 °C z důvodu větší rychlosti odparu ve stanoveném časovém limitu.

7.1.4 Výběr teploty sušení

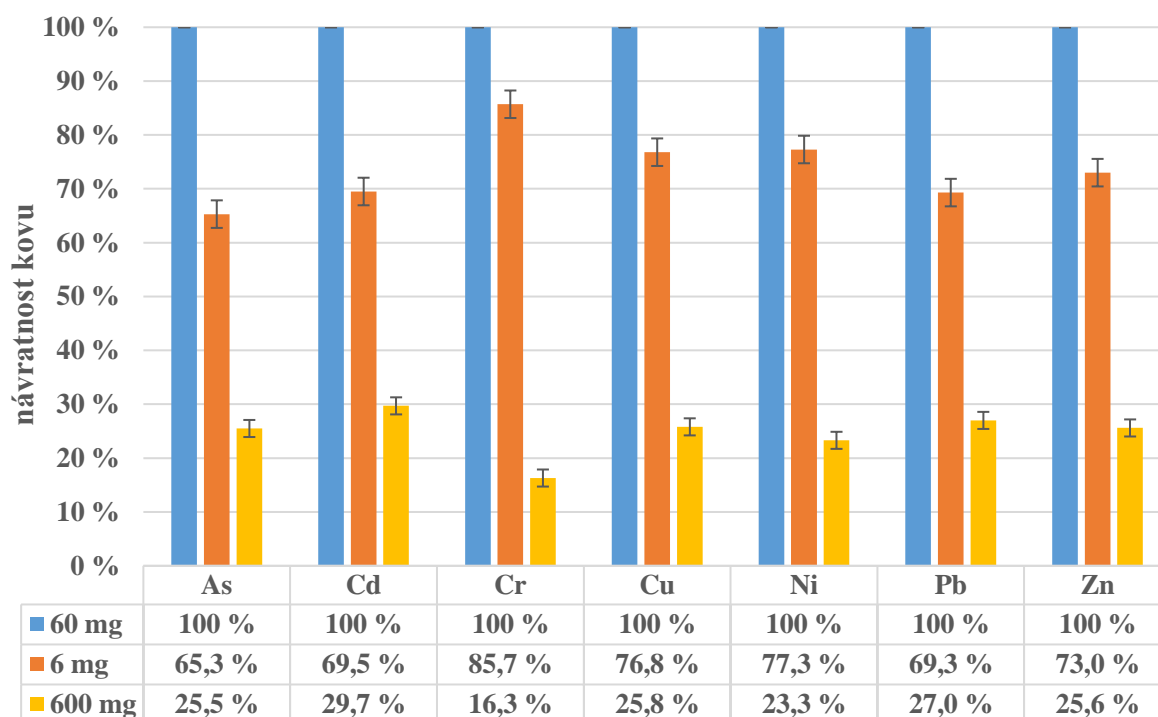
Na základě předchozího pokusu byla vyřazena teplota 100 °C z důvodu možné deformity XRF kyvety. Teploty 80 °C a 90 °C byly dostačující k nabobtnání gelu. Jediný rozdíl byl v čase, kdy bylo dosaženo nabobtnání gelu. Při teplotě 90 °C bylo dosaženo nabobtnání gelu do dvou hodin, v při teplotě 80 °C došlo k nabobtnání agarového gelu po více jak dvou a půl hodinách. Jelikož se má jednat o rychlou metodu prekoncentrace byla zvolena teplota 90 °C z důvodu větší časové úspory.

7.1.5 Výtěžnost rizikových kovů v závislosti na množství použitého agaru

Bylo zjištěno, že nejvhodnější koncentrace agaru a analyzovaného kovu je při navážce 60 mg. Toto množství bylo ideální pro rozprostření na měřicí XRF folii. Jako druhé nejvhodnější množství agaru byla vyhodnocena navážka 6 mg, avšak množství nabobtnaného gelu bylo velmi malé, což ztěžovalo finální měření na pXRF. Nejméně vhodná byla navážka 600 mg agaru. To mohlo být způsobeno tím, že vzorek v uvedeném čase nestihl plně nabobtnat a jako gel se měřil obtížněji, také naměřené hodnoty nedosahovaly dobrých výsledků. Další důvod, proč tomu tak bylo je fakt, že tento vzorek obsahoval poměrně dost vodné matrice, a proto nedošlo k účinnější prekoncentraci, jak lze pozorovat na Obr. 56. Naměřené hodnoty jsou uvedeny na Obr. 57, kde navážka 60 mg, která byla nejvhodnější, je brána jako 100 %. Ostatní hodnoty jsou pak vztaženy k této maximální hodnotě a pro přehlednost jsou uvedeny v procentech.



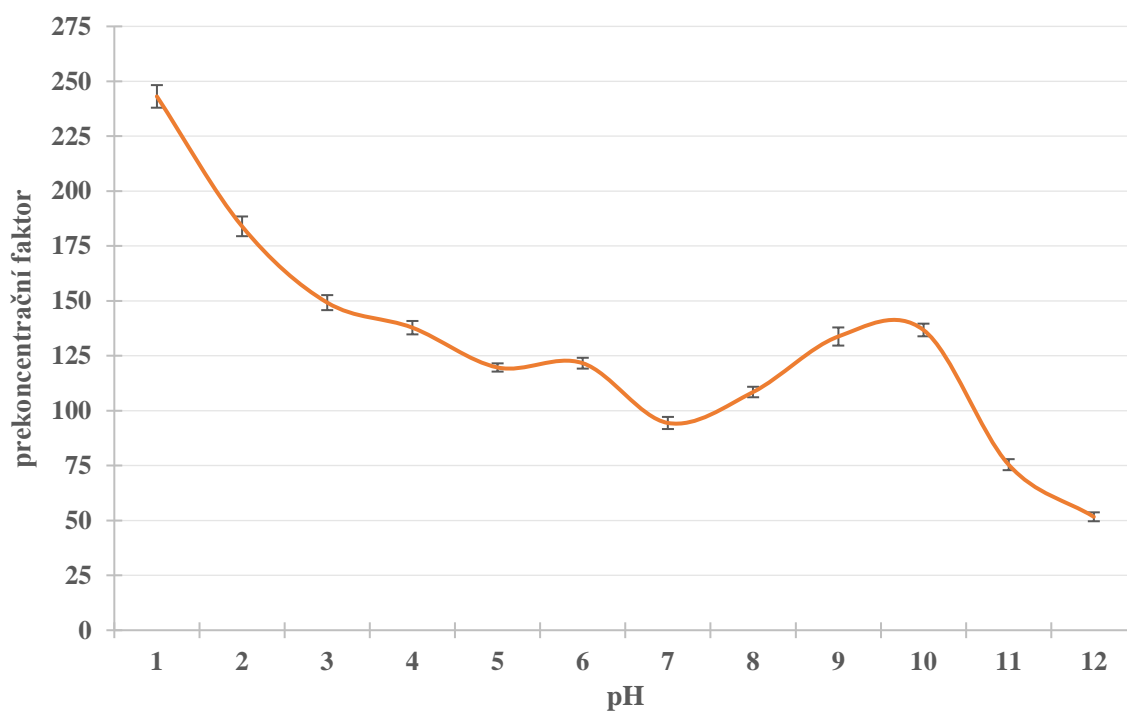
Obr. 56: agar před a po provedení prekoncentrace



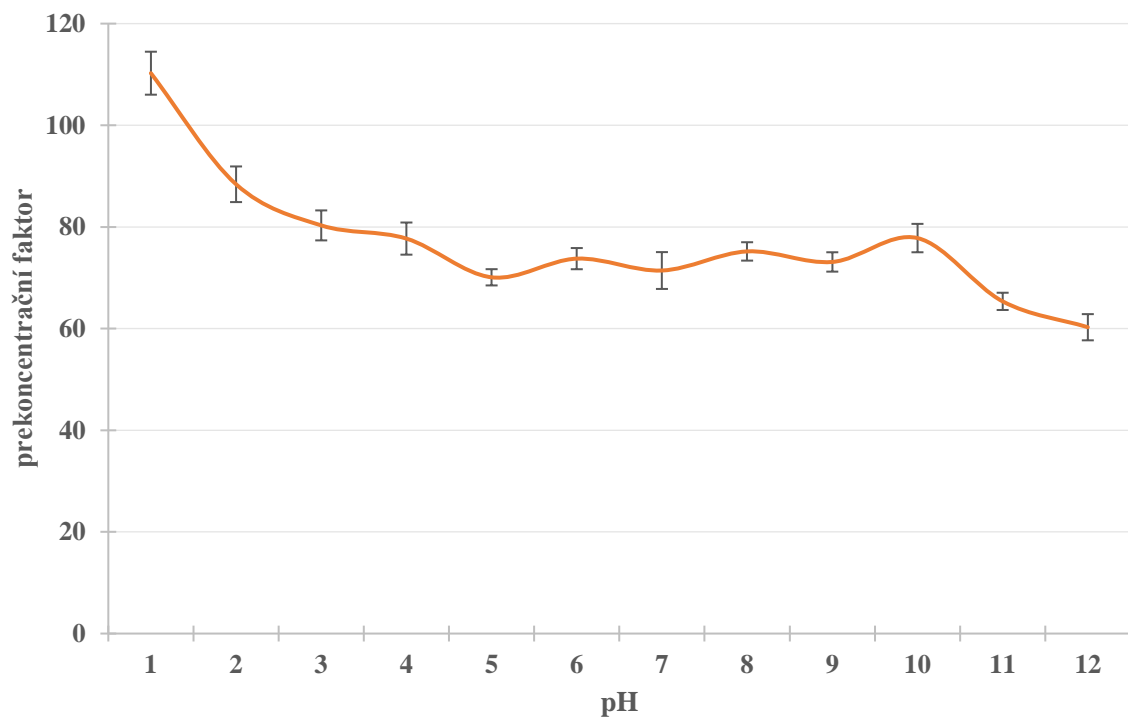
Obr. 57: výtěžnost kovů v závislosti na množství agarového prášku

7.1.6 Vliv pH na hodnotu prekoncentračního faktoru

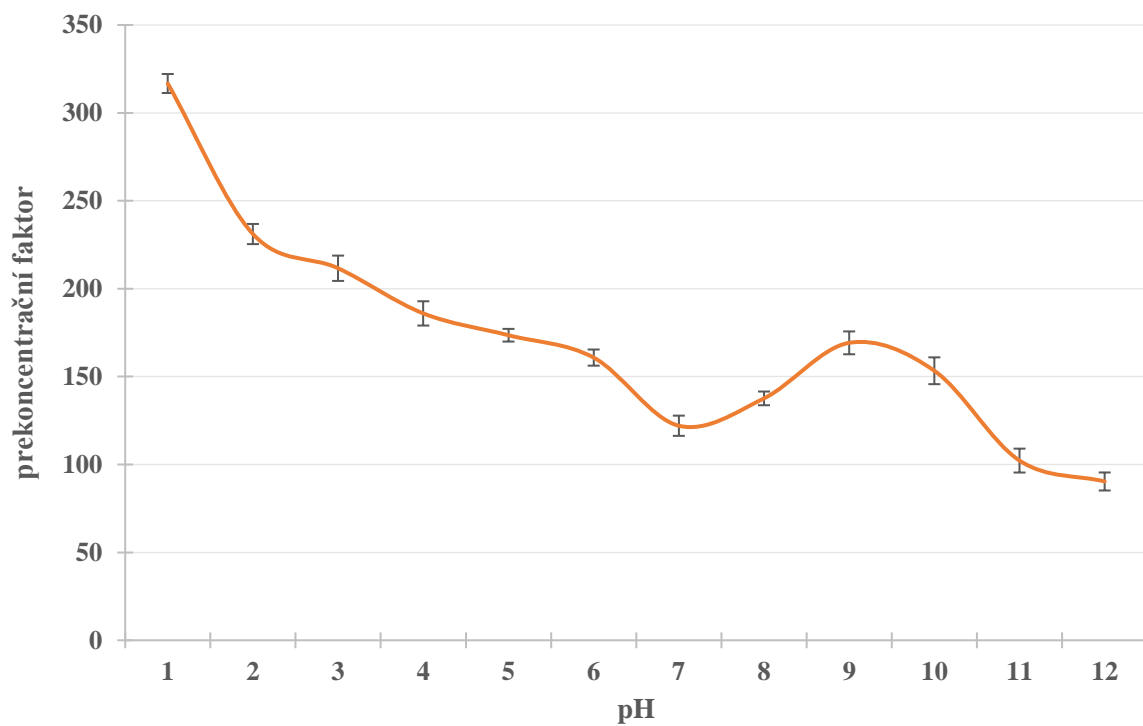
Bylo zjištěno, že prekoncentrace do agaru probíhá v celém rozsahu pH testovaných roztoků rizikových kovů. Bylo potvrzeno tvrzení Hashemiho, že agaróza propůjčuje agaru širokou chemickou odolnost v celém rozsahu pH, tak jak lze vidět na Obr. 58 - Obr. 64 díky tomu lze stanovit PF pro každou sledovanou hodnotu pH, jak bylo experimentálně ověřeno [175]. Některé studie bývají často limitovány hodnotou pH, protože materiál, který je použit jako sorbent, je stabilní pouze v určitém rozmezí pH [231]. V závislosti na pH vzorku a výběru rizikového kovu lze zásadně ovlivnit hodnoty prekoncentračních faktorů. Největších účinků sorpce, vyjádřených pomocí prekoncentračních faktorů (PF), bylo dosaženo v kyselé oblasti pH, přesněji při pH rovné 1, jak ukazují Obr. 58 - Obr. 64. Reálné vzorky vod, které se obvykle odebírají pro rutinní analýzu těžkých kovů, např. metodami atomové spektrometrie, jsou často po odběru z důvodu konzervace okyseleny kyselinou dusičnou a poté transportovány do laboratoře k analýze [232; 233]. Tato skutečnost je velkým přínosem pro tuto prekoncentrační techniku, neboť se následně nemusí měnit pH. Pokud je tedy vzorek již během odběru dostatečně okyselen, není třeba upravovat pH vzorku před použitím tohoto prekoncentračního postupu.



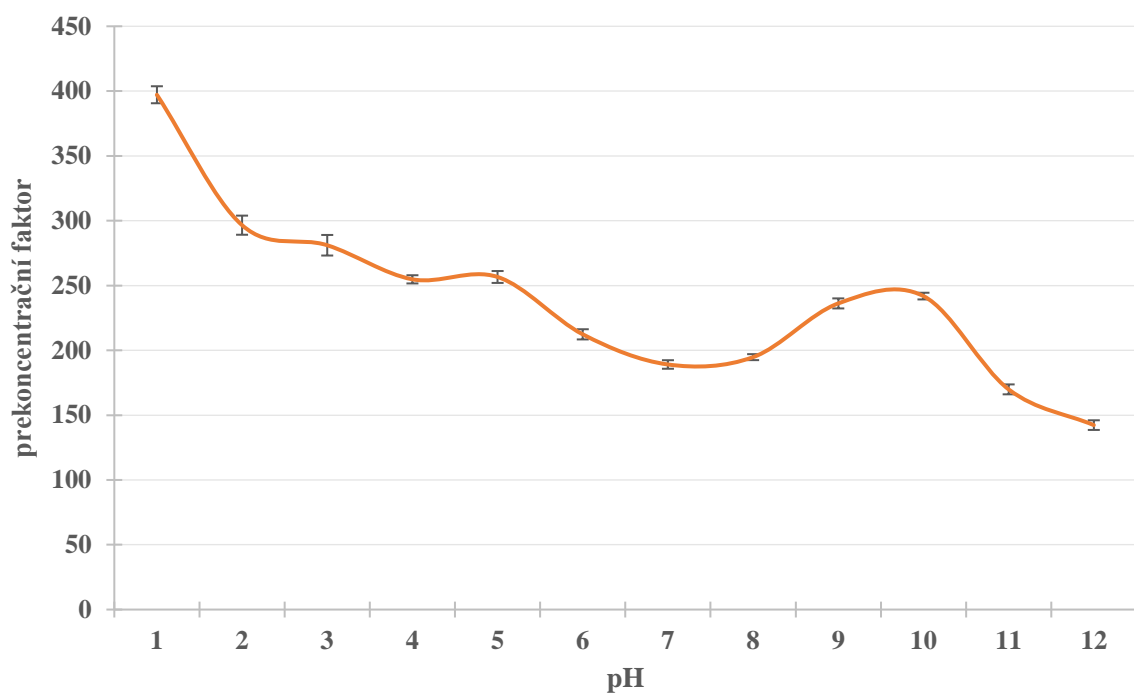
Obr. 58: vliv pH na prekoncentrační faktor pro arsen



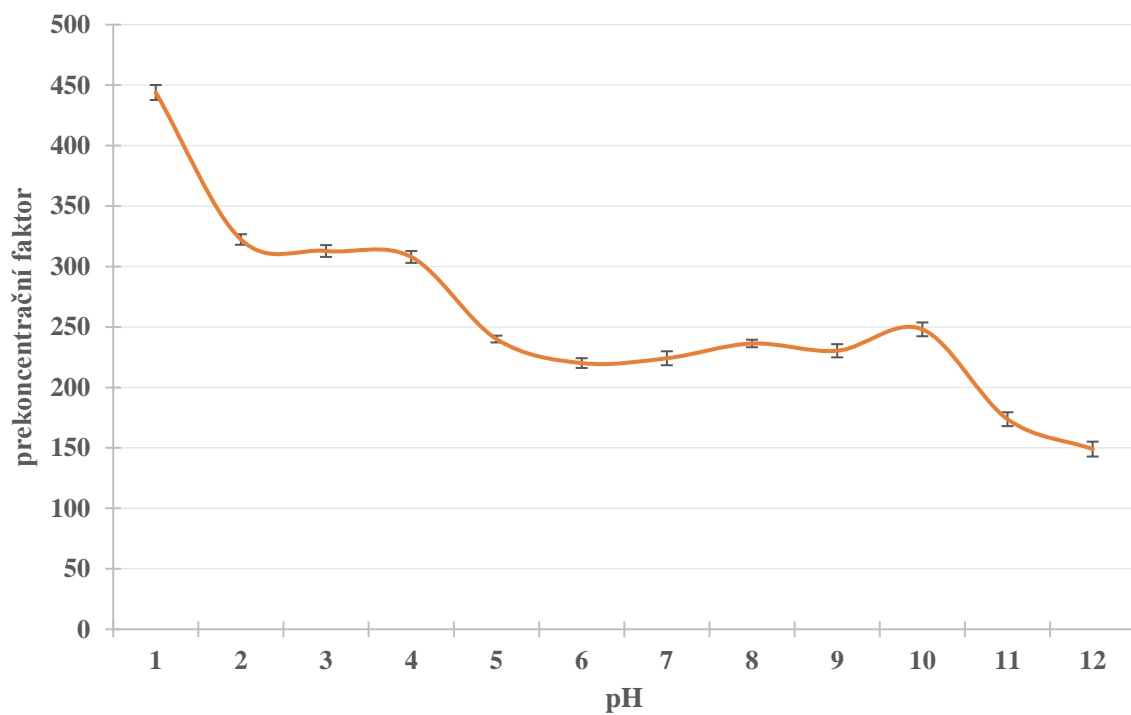
Obr. 59: vliv pH na prekoncentrační faktor pro kadmium



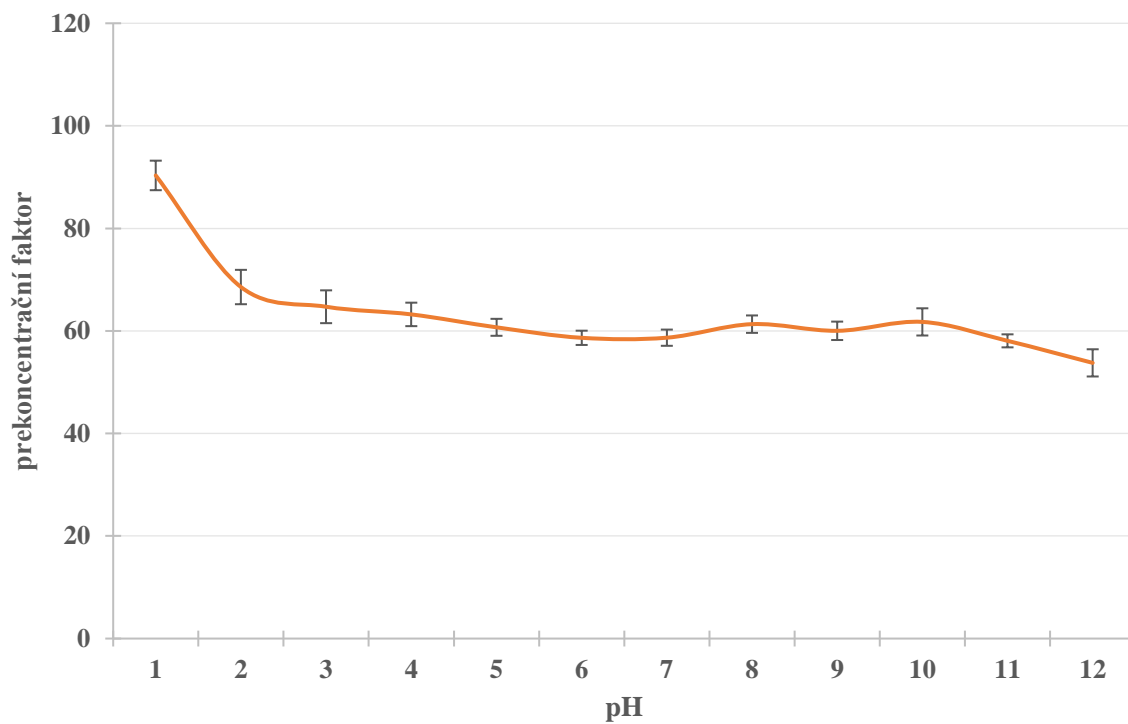
Obr. 60: vliv pH na prekoncentrační faktor pro chrom



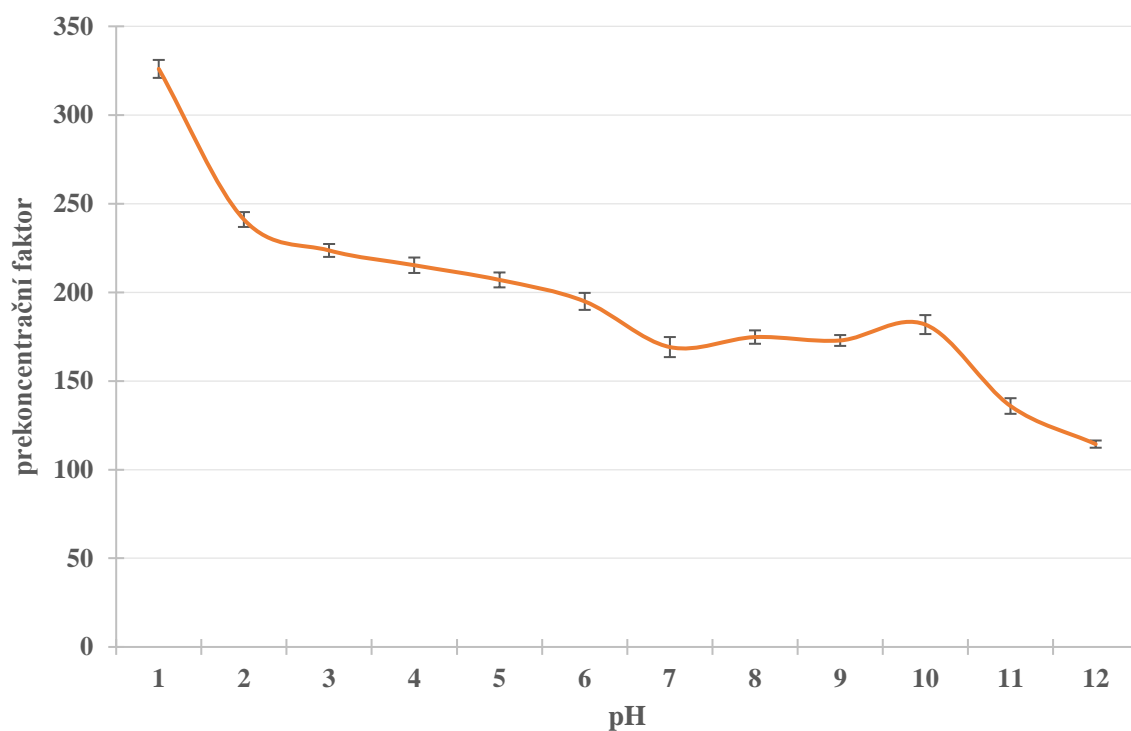
Obr. 61: vliv pH na prekoncentrační faktor pro měď



Obr. 62: vliv pH na prekoncentrační faktor pro nikl



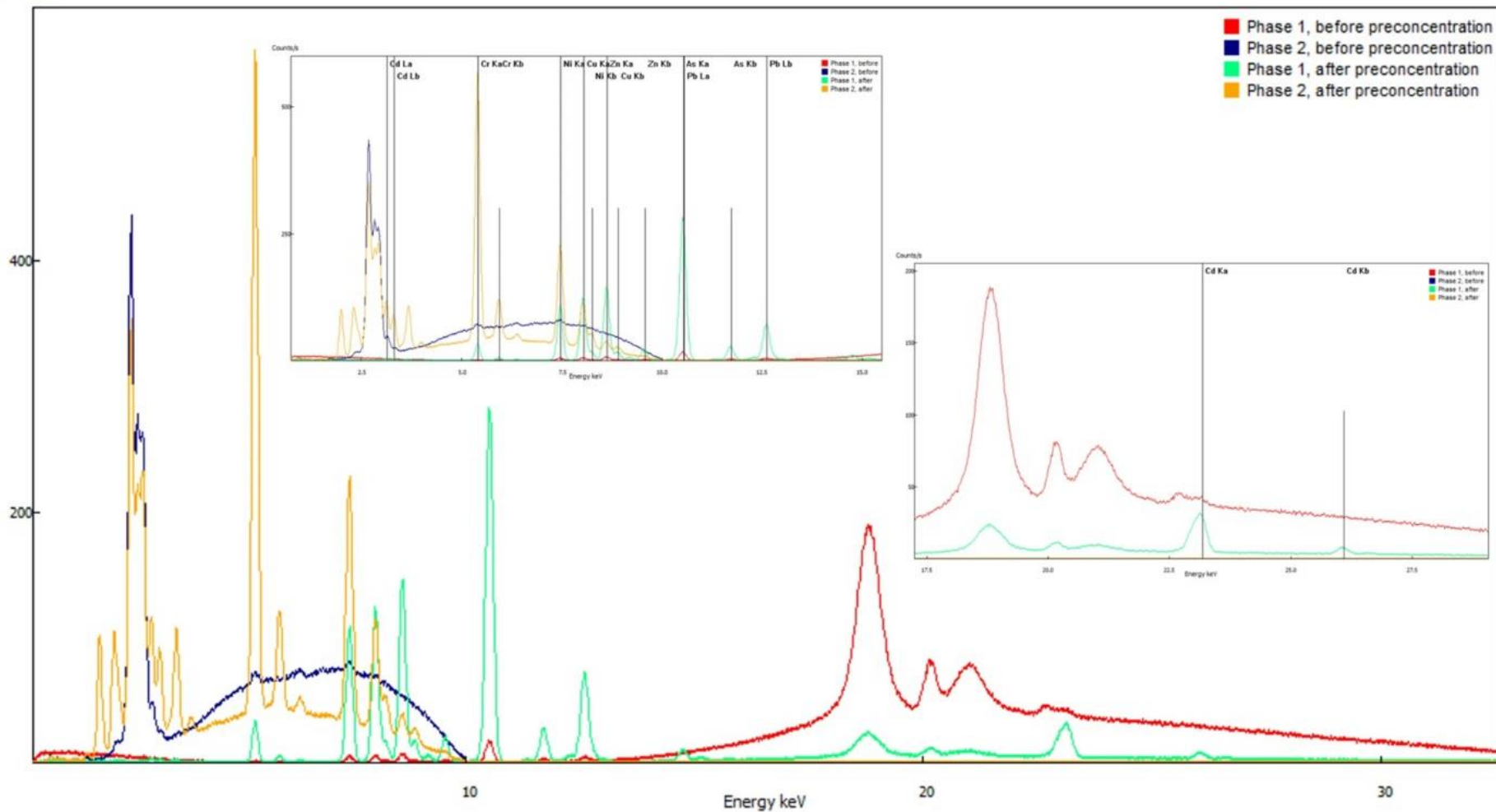
Obr. 63: vliv pH na prekoncentrační faktor pro olovo



Obr. 64: vliv pH na prekoncentrační faktor pro zinek

7.1.7 Stanovení prekoncentračních faktorů

Counts/s



Obr. 65: XRF spektrum z měření prekoncentračních faktorů před a po prekoncentraci [230]

Na Obr. 65 je ukázáno XRF spektrum před a po provedení prekoncentrace PTE. Každé z těchto měření je reprezentováno dvěma XRF spektry, protože měření byla prováděna ve dvou fázích při dvou různých energiích (40 keV a 10 keV). Při porovnání stejných fází je jasně vidět, jak se intenzita spektrálních čar po provedení prekoncentrace zvýšila. Červená (fáze 1) a modrá (fáze 2) barva ukazují XRF spektrum pro PTE v koncentraci 50 mg/l před provedením prekoncentračního postupu. Zelená (fáze 1) a oranžová (fáze 2) ukazují spektrum po provedení prekoncentračního postupu. Na Obr. 65 si lze povšimnout i dalších rozptylových emisních linií, přesněji se jedná o K α a K β vápníku (3,69 keV a 4,01 keV) a železa (6,40 keV a 7,06 keV), jejichž stopové koncentrace byly také prekoncentrovány z destilované vody.

Hodnota prekoncentračního faktoru (PF) hraje velmi důležitou roli, neboť výrazně ovlivňuje hodnoty LOD a LOQ stopových koncentrací PTE za použití agarového prášku jako prekoncentračního media. Prekoncentrační faktor je bezrozměrná číselná hodnota, která udává, kolikrát je vzorek zakoncentrován po provedení prekoncentrační techniky vzhledem k původní koncentraci daného analytu ve vzorku [227]. Tuto hodnotu lze vypočítat pomocí následujícího vztahu:

$$PF = \frac{c_{prec}}{c_s},$$

kde PF je hodnota prekoncentračního faktoru; c_{prec} je koncentrace analytu po provedení prekoncentrace (v mg/l) a c_s je koncentrace analytu před provedením prekoncentrace (v mg/l).

Tyto hodnoty byly stanoveny pro každý PTE samostatně při dvou různých koncentracích (50 mg/l a 100 mg/l). Jak lze vidět v Tab. 26, hodnoty PF stanovené při dvou různých počátečních koncentracích jsou ve velmi dobré shodě. Proto lze tyto prekoncentrační faktory považovat za reprodukovatelné a přesné. Finální prekoncentrační faktory pro dané kovy jsou zprůměrovány a v práci se dále počítá s jejich průměry.

Tab. 26: hodnoty prekoncentračních faktorů pro jednotlivé PTE

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
50 mg/l	243 ± 8	110 ± 5	317 ± 5	397 ± 6	444 ± 7	90 ± 5	326 ± 7
100 mg/l	249 ± 7	105 ± 5	315 ± 4	395 ± 5	445 ± 6	94 ± 4	330 ± 4
průměr	246 ± 8	108 ± 5	316 ± 5	396 ± 6	445 ± 7	92 ± 5	328 ± 6

Na základě stanovených prekoncentračních faktorů byly stanoveny LOD a LOQ prekoncentrační techniky agar-pXRF pro každý PTE. Tyto hodnoty byly stanoveny vydělením hodnot LOD a LOQ po recalibraci (viz Tab. 25), které byly stanoveny pro recalibrované pXRF hodnotami prekoncentračních faktorů daného PTE uvedené v Tab. 26. Stanovené LOD a LOQ prekoncentrační techniky agar-pXRF pro jednotlivé prvky jsou uvedeny v Tab. 27. Celkově je vědecká literatura využívající agar jako prekoncentrační médium poměrně omezená, což podporuje inovativnost této prekoncentrační techniky. Stanovené meze detekce vyvinuté techniky agar-pXRF, lze porovnat pouze s výsledky práce kolektivu kolem Nakana, který také využíval agar jako prekoncentrační médium, ovšem ve své práci využíval rozdílnou oblast pH a rovněž nenechával agar nabobtnat [234]. V této práci bylo dosaženo lepších detekčních limitů, což může být způsobeno právě nabobtnaným agarovým gelem. Ten ve své struktuře obsahuje méně vody (ve srovnání s gelem), a proto je prekoncentrace účinnější. Experimentálně

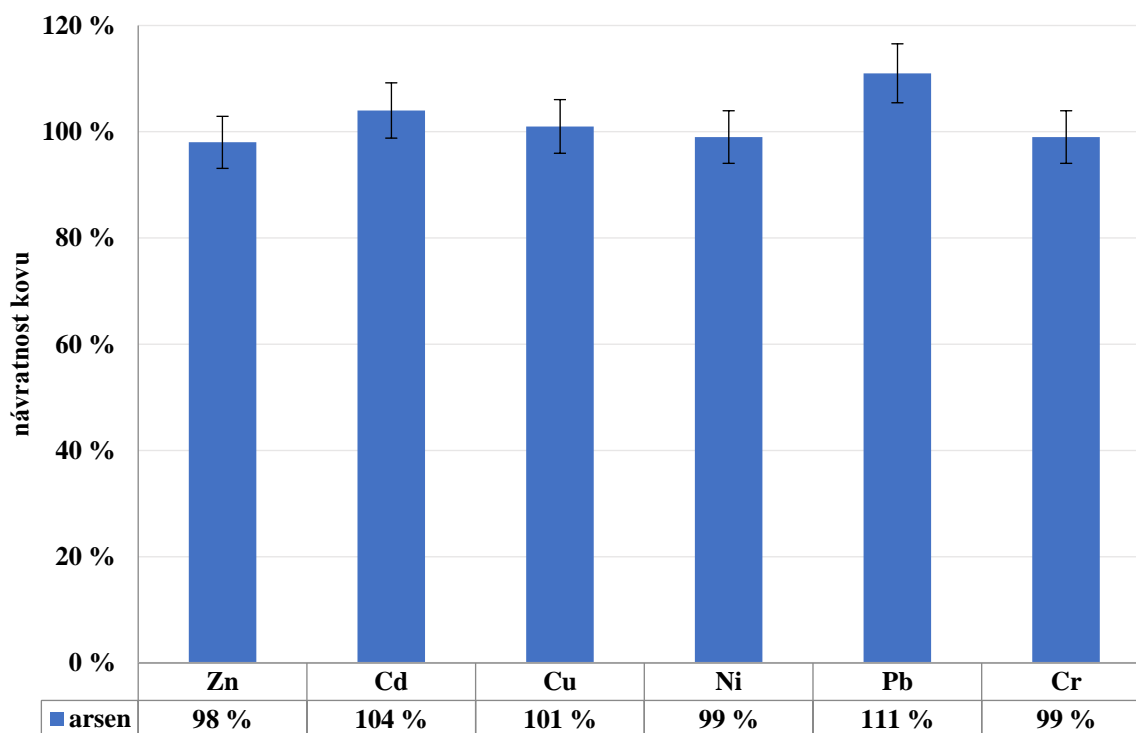
bylo potvrzeno, že nabobtnaný agarový gel, ve kterém jsou zachyceny PTE pomocí koordinačních a iontových interakcí, zvyšuje hodnotu PF [146; 234]. Jelikož se v technice agar-pXRF nevyužívá eluce analytů z pevné fáze (agaru) pomocí elučních činidel, odpadá riziko nestoprocenní účinnosti této procedury a celkově to zvyšuje efektivitu této vyvinuté metodiky stanovení rizikových prvků [146; 151; 227].

Tab. 27: LOD a LOQ agar-pXRF prekoncentrační metody

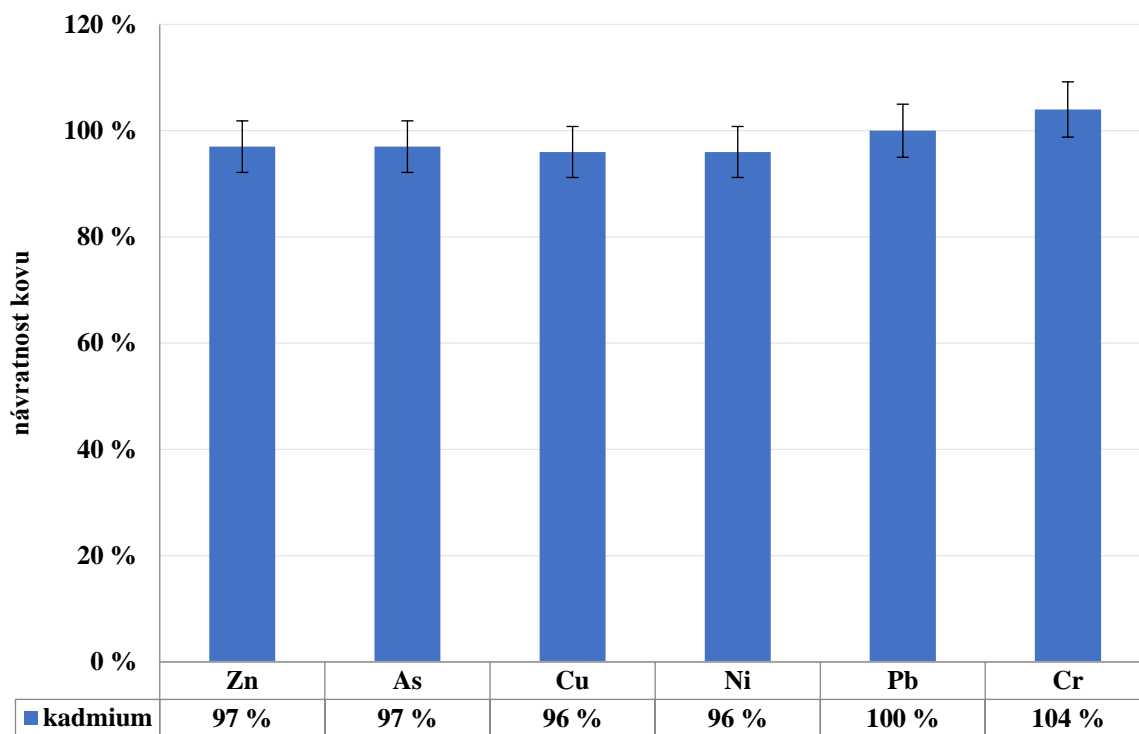
	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
LOD [$\mu\text{g/l}$]	4,2	42,1	4,7	2,6	2,3	11,8	3,3
LOQ [$\mu\text{g/l}$]	13,9	140,6	15,6	8,6	7,8	53,7	10,9

7.1.8 Vzájemné interference

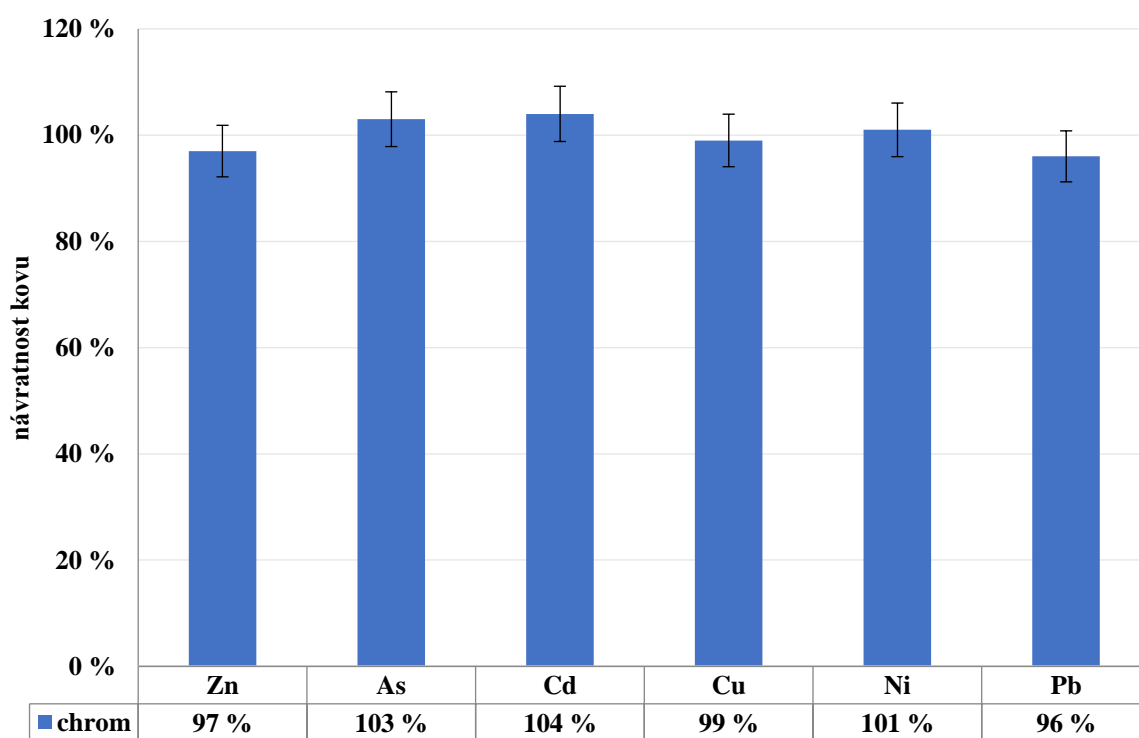
Získaná data byla vyhodnocena jako procentuální návratnost sledovaného rizikového kovu v kombinaci s přidáním kovu proti koncentraci samotného rizikového kovu. Zjištěné procentuální návratnosti kovů v porovnání s přidávanými rizikovými kovy jsou uvedeny na Obr. 66 - Obr. 72.



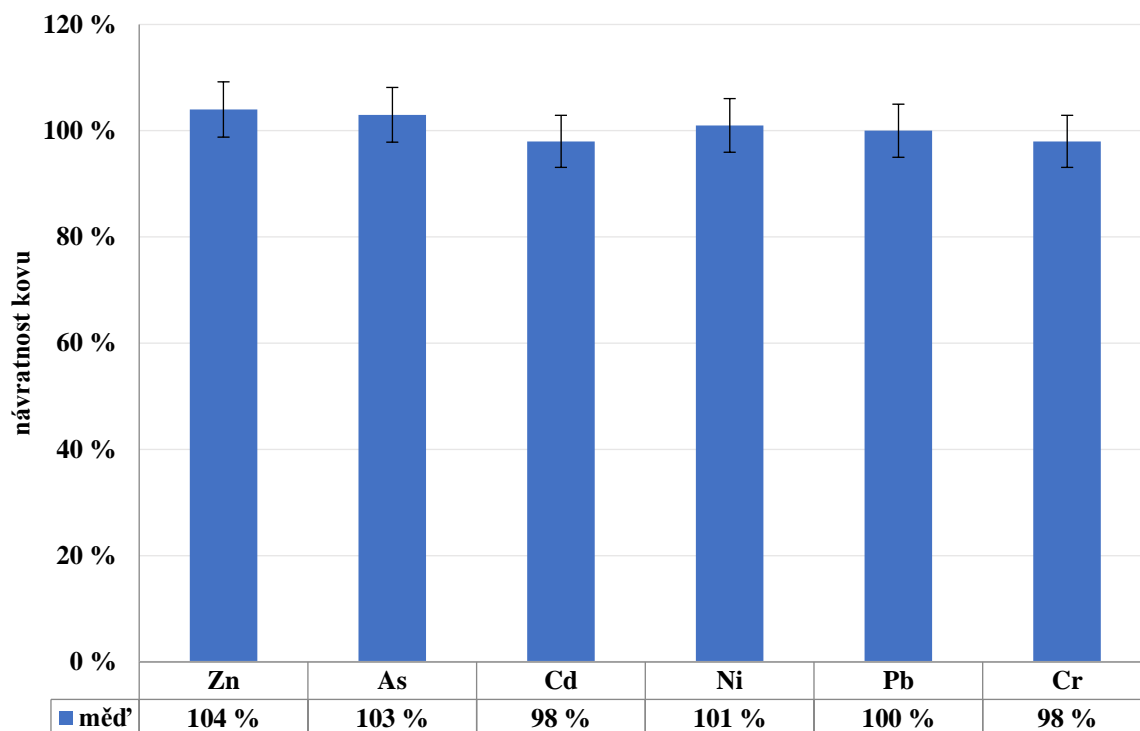
Obr. 66: vzájemné ovlivňování arsenu v přítomnosti ostatních PTE



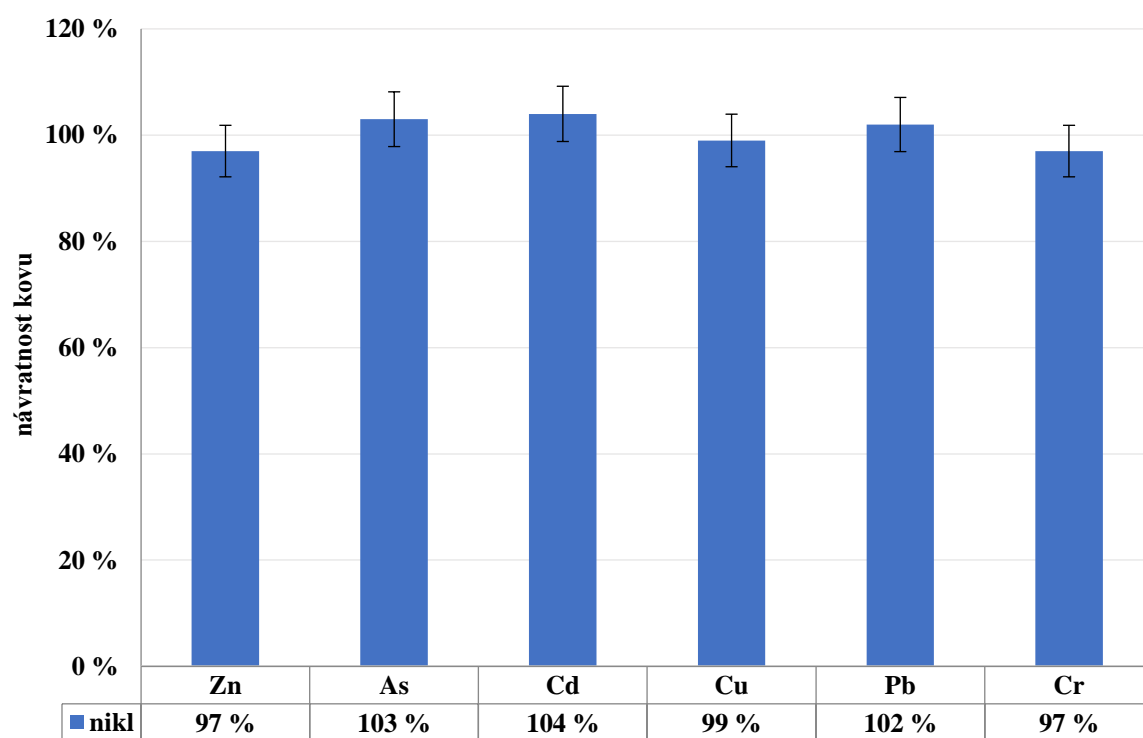
Obr. 67: vzájemné ovlivňování kadmia v přítomnosti ostatních PTE



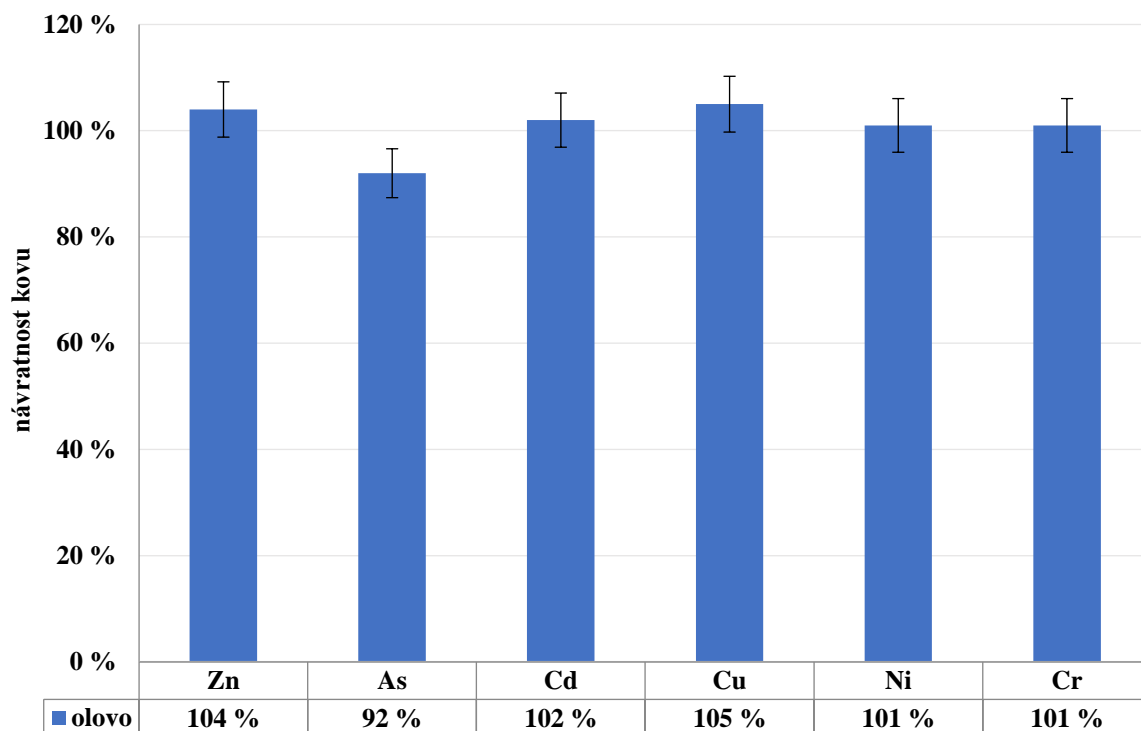
Obr. 68: vzájemné ovlivňování chromu v přítomnosti ostatních PTE



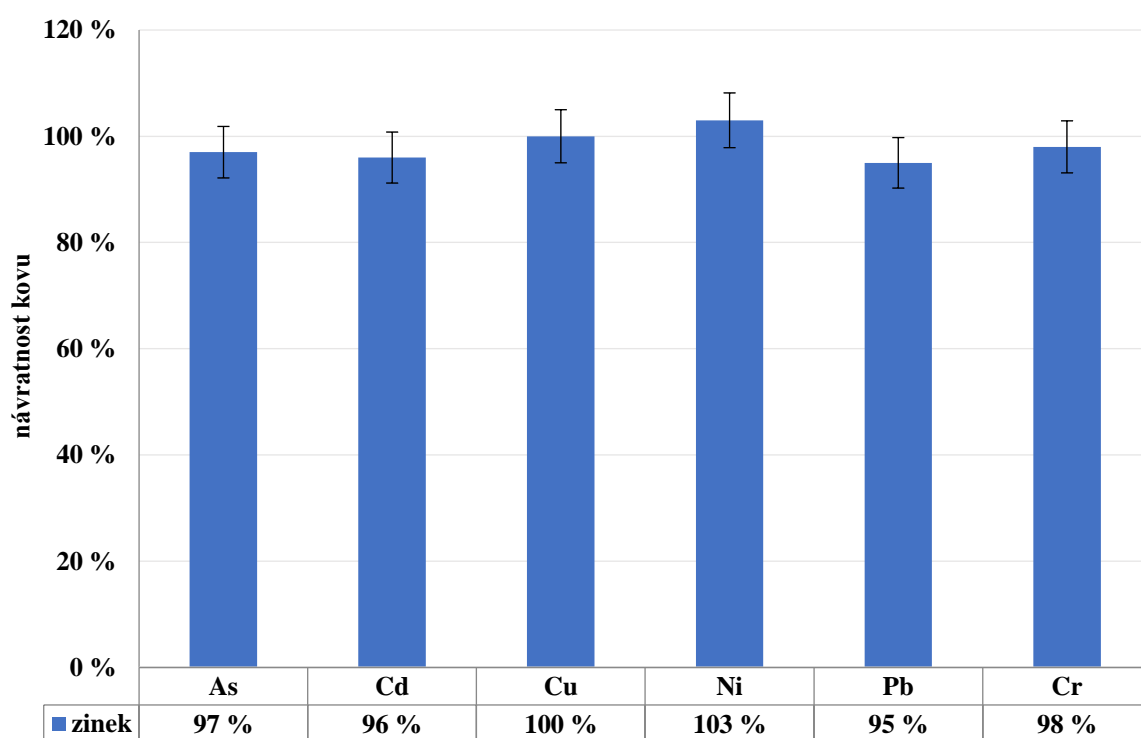
Obr. 69: vzájemné ovlivňování mědi v přítomnosti ostatních PTE



Obr. 70: vzájemné ovlivňování niklu v přítomnosti ostatních PTE



Obr. 71: vzájemné ovlivňování olova v přítomnosti ostatních PTE



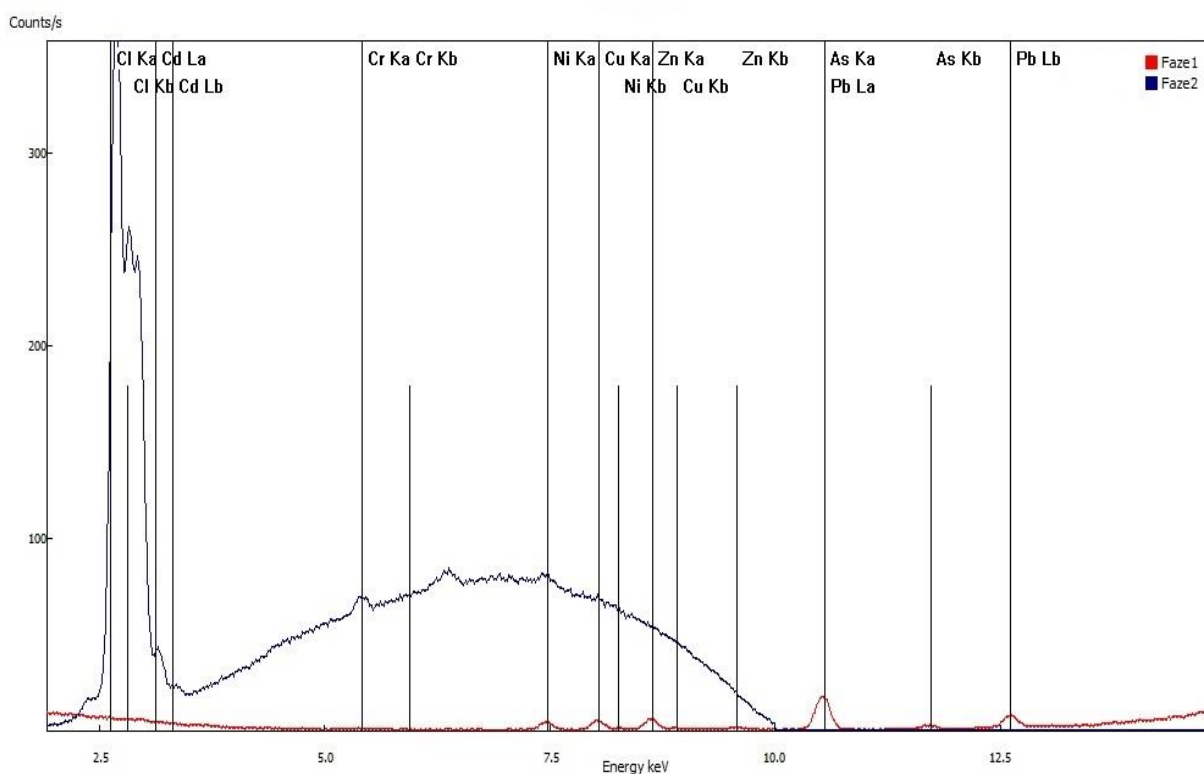
Obr. 72: vzájemné ovlivňování zinku v přítomnosti ostatních PTE

Z takto vyhodnocených dat bylo zjištěno, že rizikové kovy spolu ve většině případů neinteragují, a když ano, tak v rámci statistické chyby. To však nelze říci o dvojicích olovo – arsen a arsen – olovo. Jak je vidět na Obr. 71, tak koncentrace olova v přítomnosti arsenu byla

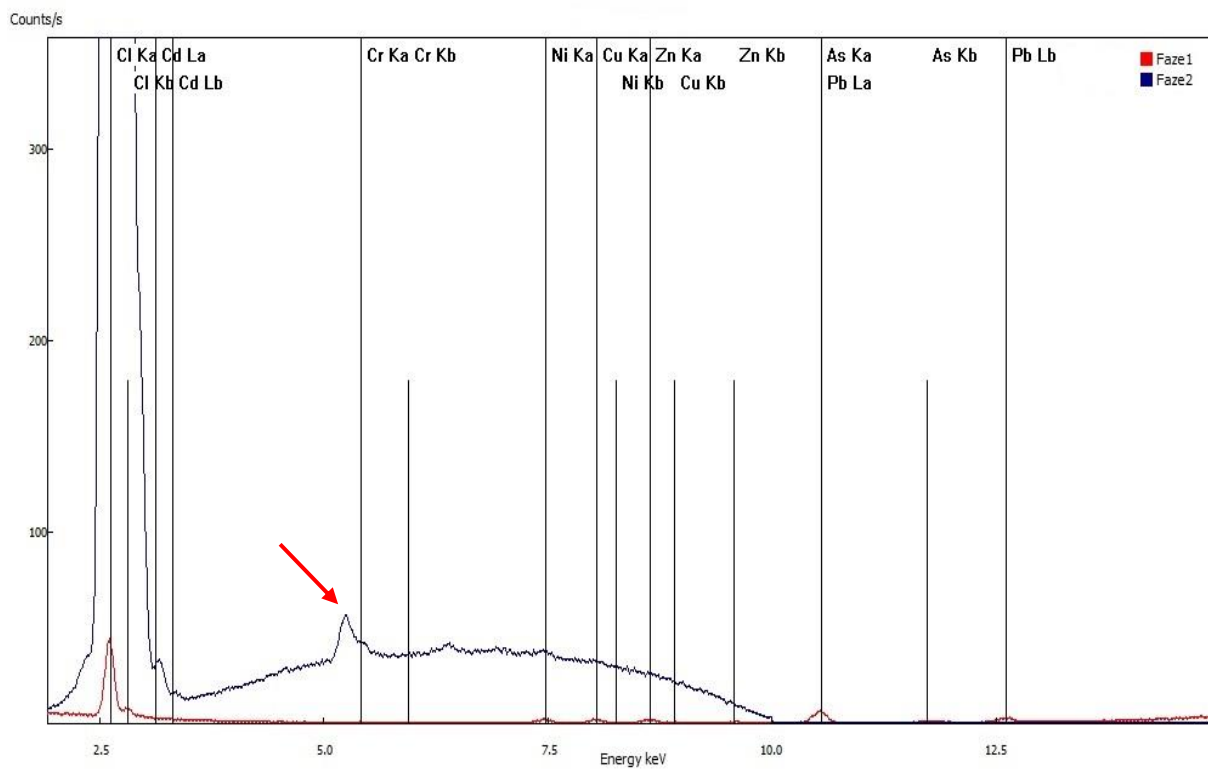
o 8 % nižší. V opačném případě (Obr. 66) byla koncentrace arsenu v přítomnosti olova o 11 % vyšší. Toto zjištění se dá odůvodnit typickou problematikou XRF analýz, kterou je téměř shodná energie pro emisní linii olova $L\alpha$ (10,55 keV) a emisní linii arsenu $K\alpha$ (10,54 keV), viz Obr. 34. I přesto, že je v použitém pXRF matematicky potlačeno toto omezení, je možné, že by tento matematický vztah po recalibraci přístroje potřeboval také upravit v případě, že obě koncentrace budou na stejné koncentrační úrovni.

7.1.9 Rozklad pevných vzorků (půd, či kalů)

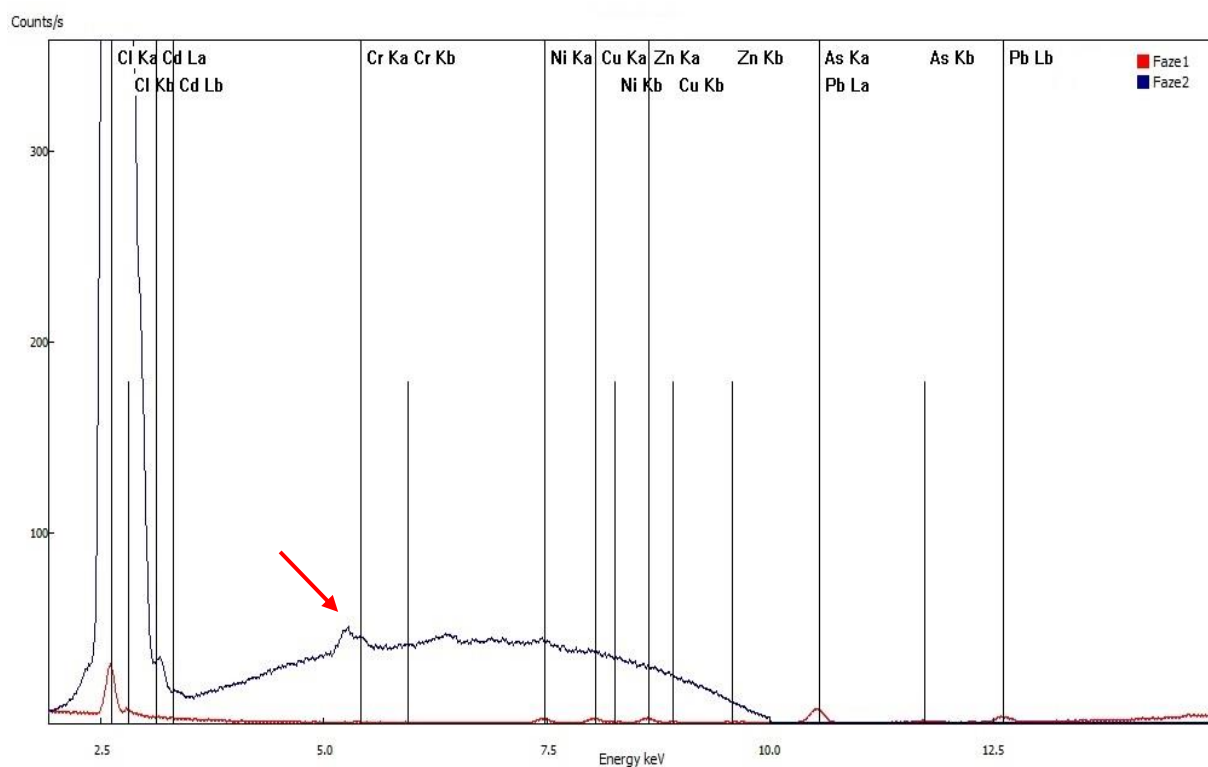
U roztoků obsahující kyselinu chlorovodíkovou, lze pozorovat velký nárůst matričního efektu. Roztoky obsahující kyselinu dusičnou potlačují matriční efekt díky tomu, že dusík není v XRF analýze měřitelný na rozdíl od chloru, který je měřen velmi dobře. Na Obr. 73, Obr. 74 a Obr. 75 je vidět pokles hodnot counts/s u všech sledovaných rizikových kovů, pakliže byla přítomna kyselina, která obsahuje chlor. Další problém při použití kyseliny chlorovodíkové nastává v tom, že sumační pík hlavní rozptylové emisní linie chloru $K\alpha$ (2,62 keV, sumační pík emisní linie má 5,24 keV), který je nejintenzivnější, může ovlivňovat stanovení chromu. Hlavní rozptylová emisní linie chromu $K\alpha$ má hodnotu 5,41 keV. Tento fakt je vyznačen červenou šipkou na Obr. 74 a Obr. 75, kde byla použita kyselina dusičná, tento efekt nepozorujeme. Na základě těchto zjištění je nejvhodnější pro rozklad pevných vzorků používat kyselinu dusičnou.



Obr. 73: XRF spektrum kovů v přítomnosti kyseliny dusičné



Obr. 74: XRF spektrum kovů v přítomnosti kyseliny chlorovodíkové



Obr. 75: XRF spektrum kovů v přítomnosti lučavky královské (HCl:HNO₃ 3:1)

7.2 Verifikace metody

Vyvinutá metodika pXRF byla ověřena pomocí referenčního materiálu pro povrchové vody. V Příloze 1 této práce je uvedeno složení referenčního materiálu povrchové vody, včetně vztahu k příslušným standardním referenčním materiálům NIST. V Tab. 28 jsou uvedeny naměřené výsledky a skutečné koncentrace těchto kovů v referenčním materiálu. Byly získány velmi dobré výsledky, například koncentrace olova byla stanovena na $32 \pm 9 \mu\text{g/l}$, což je v rámci statistické chyby ve velmi dobré shodě se skutečnou koncentrací ($25 \pm 10 \mu\text{g/l}$) tohoto kovu v referenčním materiálu, i přestože je stanovovaná koncentrace blízko LOD naší metody ($11,8 \mu\text{g/l}$). Správně také bylo stanoveno kadmium, které má $\text{LOD} \leq 42,1 \mu\text{g/l}$. Tyto zjištění potvrzují správnost zjištěných prekoncentračních faktorů a vhodnost použití vyvinuté metodiky pro stopovou analýzu.

Tab. 28: výsledky porovnání s certifikovaným referenčním materiálem

prvek	stanovená koncentrace [$\mu\text{g/l}$]	certifikovaná koncentrace [$\mu\text{g/l}$]
As	58 ± 10	50 ± 10
Cd	$\leq 42,1$	19 ± 10
Cr	29 ± 7	19 ± 10
Cu	33 ± 7	21 ± 10
Ni	60 ± 8	50 ± 10
Pb	32 ± 9	25 ± 10
Zn	87 ± 13	72 ± 10

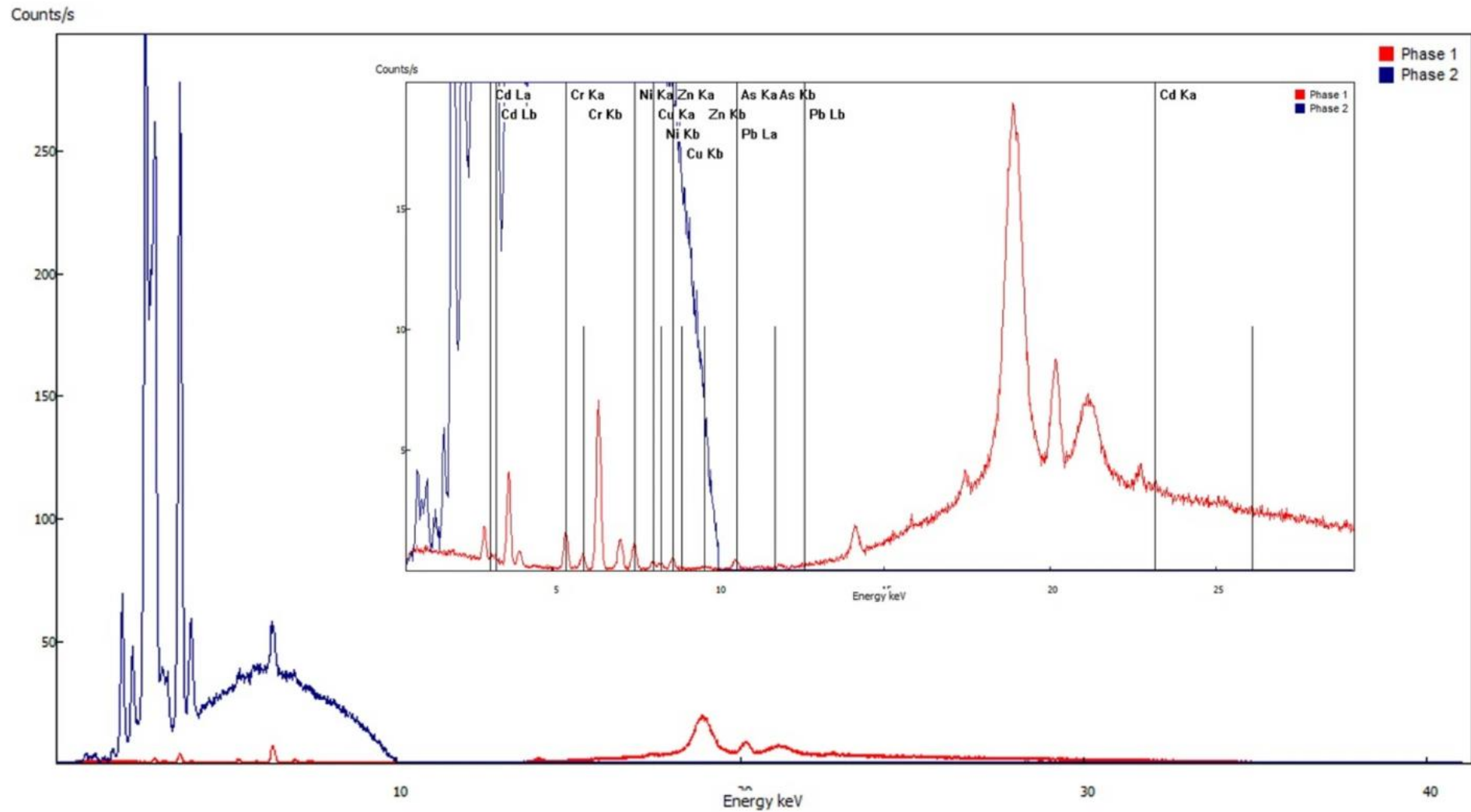
Na Obr. 76 je ukázáno naměřené XRF spektrum po prekoncentraci. Pokud jde o překrytí Pb a As, došlo ke správné automatické kompenzaci tohoto překryvu pomocí exponenciálního vzorce:

$$A_{S_{Pb}} = A_{S_{no Pb}} + \sqrt{Pb (ppm)},$$

který je od výrobce zahrnut v algoritmech měřicího přístroje [229]. Velký vliv na úspěšném a přesném stanovení koncentrací v referenčním materiálu mělo i správné recalibrování měřicího přístroje a správně stanovené hodnoty prekoncentračních faktorů jednotlivých kovů. Díky tomu bylo dosaženo v rámci směrodatné odchylky výborných výsledků při verifikaci vyvinuté prekoncentrační metody agar-pXRF.

Dále při pohledu na Obr. 76 lze pozorovat i píky rozptylových emisních linií železa ($K\alpha$ 6,40 keV a $K\beta$ 7,06 keV). Toto zjištění nasvědčuje tomu, že tato prekoncentrační technika může být použita i na jiné prvky. Jelikož byla koncentrace železa v referenčním materiálu $97 \pm 20 \mu\text{g/l}$ a intenzita píků rozptylových emisních linií je značná dá se předpokládat, že hodnota prekoncentračního faktoru pro železo bude na hodnotě několika stovek. Avšak železo nebylo součástí zkoumání této práce, a proto se jedná jen o předpoklad, který je založený na interpretaci naměřeného spektra.

Na základě těchto zjištění lze vyvinutou prekoncentrační metodu považovat za ověřenou a funkční.



Obr. 76: XRF spektrum po provedení prekoncentrační techniky s CRM [230]

7.3 Verifikace metody v terénu

Hodnoty získané při terénní analýze v mobilní chemické laboratoři Hasičského záchranného sboru ČR, které byly stanoveny pXRF za využití agarové prekoncentrační techniky, byly porovnány s laboratorně stanovenými hodnotami pomocí instrumentace FAAS Varian AA240. Jak lze pozorovat v Tab. 29, naměřené koncentrace pomocí metody agar-pXRF jsou ve velmi dobré shodě s koncentracemi naměřenými pomocí FAAS v laboratoři. Zároveň bylo pomocí obou detekčních technik dosaženo velmi dobrých výsledků porovnaných se vztažnou hodnotou v analyzovaných vzorcích, která je uvedena v Tab. 29. Míra správnosti výsledků je v Tab. 29 vyjádřena pomocí statistického parametru z skóre, který slouží k interpretaci správnosti naměřených výsledků. Toto statistické vyhodnocení bylo vyhotoveno akreditovanou laboratoří Institutu ochrany obyvatelstva Lázně Bohdaneč na základě dodaných dat. Skeny originálních protokolů vyhodnocení zkoušek způsobilosti chemických laboratoří HZS krajů jsou k nahlédnutí v materiálech kapitoly Příloha č. 2 a Příloha č. 3.

Tab. 29: výsledky verifikace v terénu a jejich ověření v laboratoři na FAAS

prvek	pXRF		FAAS		vztažná hodnota [µg/l]
	c [µg/l]	z skóre	c [µg/l]	z skóre	
As	88,2	+ 1,3	83,2	- *	78,4
	1033	+ 0,3	991	- *	1000
Cd	≤ 42,1	-	21,7	+ 0,4	20,8
	96,2	- 0,4	96,4	- 0,4	100,0
Cr	90,7	+ 1,2	95,2	+ 1,8	80,8
	110,4	+ 1,0	103,1	+ 0,3	100,0
Cu	90,3	+ 1,3	81,8	+ 0,2	80,0
	96,6	- 0,3	103,1	+ 0,3	100,0
Ni	83,7	+ 0,2	87,4	+ 0,6	82,4
	99,2	- 0,1	108,1	+ 0,8	100,0
Pb	87,7	+ 1,1	81,0	+ 0,2	79,2
	105,3	+ 0,5	112,6	+ 1,3	100,0
Zn	81,8	- 0,1	96,2	+ 0,5	82,4
	995	- 0,1	982	- 0,2	1000

* nebylo součástí výstupu

Interpretace výsledků „z skóre“, dle ISO/IEC 17043:2023 a ISO/IEC 13528:2023 je následující:

Je-li $|z| \leq 2,0$ je výsledek považován za vyhovující.

Je-li $2,0 < |z| < 3,0$ je výsledek považován za zdroj varovného podnětu.

Je-li $|z| \geq 3,0$ je výsledek považován za nevyhovující.

Ze zjištěných hodnot parametru z skóre, lze usuzovat, že dle ISO/IEC 17043:2023 a ISO/IEC 13528:2023 jsou naměřené koncentrace rizikových kovů v mobilní chemické laboratoři

přijatelné. Ve všech stanovení pomocí prekoncentrační metody agar-pXRF byla hodnota $|z| \leq 2,0$, to znamená vyhovující [225; 226].

Dalším důležitým zjištěním byl fakt, že běžné vybavení mobilní chemické laboratoře Hasičského záchranného sboru ČR je dostatečné pro provedení prekoncentrační techniky agar-pXRF v terénu, a zároveň tato technika poskytuje dostatečně přesná data jakožto mobilní prekoncentrační technika, která se dá využít na místě mimořádné události. Výsledky stanovené v terénu lze pomocí mobilních přístrojů považovat za akceptovatelné, není-li směrodatná odchylka větší než 30 % [236]. Stanovené odchylky naměřených výsledků agar-pXRF metody v porovnání s hodnotami vztažnými uvedenými v Tab. 29 se pohybují do 15 %, což je pro správné vyhodnocení situace v případě ekologické havárie nebo rizika jejího vzniku v reálném čase akceptovatelné.

Hlavní výhodou prekoncentrační techniky agar-pXRF jsou její minimální nároky na přípravu a materiál, snadnou obsluhu měřicího přístroje a její použitelnost v terénu. Téměř veškeré analytické postupy a metodiky, které se v současné době používají pro stanovení stopových koncentrací PTE v různých matricích, využívají laboratorního zázemí a měření na stacionárních instrumentech [89; 237; 238]. Menší počet studií tyto analýzy zvládá provádět v terénu [239; 240], ale žádná práce se nezabývá úniky těchto PTE v reálném čase přímo při likvidačních pracích ekologických havárií. V absolutní většině vědeckých prací se vždy zjišťují dopady ekologické havárie až *ex post* [241]. Tato prekoncentrační metoda byla vyvinuta speciálně pro rychlé terénní měření právě u těchto mimořádných událostí, jakými bezpochyby ekologické havárie jsou. Díky tomu se dá poměrně rychle zjistit a lokalizovat „mrak kontaminace“ a na základě těchto zjištění se dají provést adekvátní protipatření, která mohou výrazně snížit negativní dopad havárie na životní prostředí. Příkladem takovýchto havárií může být například požár galvanovny s únikem galvanizačních směsí s nebezpečnými rizikovými kovy do koryta řeky nebo únik PTE do povrchových vod při požáru akumulčních baterií z domácích fotovoltaických elektráren, což jsou události, které se v nedávné době na území Jihomoravského kraje staly a vyvinutá prekoncentrační technika agar-pXRF na ně byla úspěšně aplikována [242; 243; 244].

7.4 Analýza reálných vzorků

Navržená metodika prekoncentrace byla použita na analýzu reálných vzorků odpadních vod po požáru akumulčních baterií z domácích fotovoltaických elektráren již při likvidačních pracích. V Tab. 30 jsou uvedeny koncentrace PTE stanovené v těchto odpadních vodách, včetně údajů získaných metodou SAR. Metoda SAR je založena na přidavku známého množství analytu do vzorku, což zvýší jeho signál o přírůstek známého množství analytu, který je předmětem zájmu [197; 198]. Hodnoty získané metodou SAR jsou v přijatelném rozmezí (95 – 105 %). Ve vzorcích byly zjištěny velmi zajímavé koncentrace PTE, které by bez provedení prekoncentračního postupu nebylo možné stanovit pXRF. Zároveň se nepovedlo najít žádnou jinou studii, která by se touto problematikou zabývala. Nejvyšší koncentrace byly zjištěny u olova a niklu. Tyto dva kovy se běžně používají v bateriích [245; 246].

Tab. 30: koncentrace PTE stanovené v reálných vzorcích odpadních vod

PTE	přídavek [µg/l]	Zbýšov		Brno		Podivín	
		koncentrace [µg/l]	návratnost [%]	koncentrace [µg/l]	návratnost [%]	koncentrace [µg/l]	návratnost [%]
As	0	72 ± 5	-	97 ± 15	-	< 4,2	-
	50	129 ± 9	105	152 ± 16	104	54 ± 12	-
	100	177 ± 15	103	201 ± 16	102	103 ± 11	-
Cd	0	< 42,1	-	< 42,1	-	116 ± 16	-
	50	80 ± 11	-	63 ± 10	-	169 ± 14	102
	100	132 ± 14	-	112 ± 11	-	223 ± 17	103
Cr	0	606 ± 86	-	246 ± 34	-	144 ± 16	-
	50	667 ± 91	102	308 ± 22	104	184 ± 18	95
	100	720 ± 77	102	340 ± 38	98	238 ± 27	98
Cu	0	519 ± 77	-	1 267 ± 156	-	1 813 ± 227	-
	50	581 ± 79	102	1 309 ± 100	99	1 887 ± 225	101
	100	635 ± 66	102	1 389 ± 154	102	1 955 ± 208	102
Ni	0	1 044 ± 211	-	2 188 ± 212	-	1 281 ± 154	-
	50	1 127 ± 141	103	2 216 ± 176	99	1 352 ± 143	102
	100	1 153 ± 131	101	2 314 ± 177	101	1 368 ± 107	99
Pb	0	1 333 ± 186	-	271 ± 30	-	454 ± 62	-
	50	1 371 ± 114	99	311 ± 24	97	501 ± 73	99
	100	1 403 ± 132	98	378 ± 25	102	541 ± 78	98
Zn	0	856 ± 106	-	1 482 ± 130	-	5 319 ± 566	-
	50	885 ± 98	98	1 512 ± 152	99	5 322 ± 652	99
	100	979 ± 121	102	1 571 ± 158	99	5 449 ± 647	101

Množství PTE uvolněných do odpadních vod se bude vždy lišit v závislosti na typu a množství baterií, rozsahu požáru a zejména také na množství použité hasební vody, v některých případech i na jejich fyzikálně-chemických vlastnostech. Bohužel nebylo možné odebrat vzorky vody, která byla použita k hašení požáru (slepý vzorek). Voda používaná k hašení požáru se obvykle odebírá z vodovodního řádu. Z tohoto důvodu se pro porovnání změn kvality vody použily limity z Vyhlášky č. 252/2004 Sb., ve znění pozdějších předpisů, která stanovuje hygienické požadavky na pitnou vodu v České republice [72]. Při porovnání Tab. 30 a Tab. 31 bylo zjištěno, že limity byly téměř vždy překročeny, s výjimkou limitů pro měď a zinek, u nichž jsou hodnoty stanoveny v mg/l (měď) nebo nejsou určeny vůbec (zinek). Stanovené hodnoty, které byly nižší než LOD, byly poté vypočteny pomocí metody SAR, která byla provedena ve stacionární laboratoři. U vzorku ze Zbýšova byla po přepočtu stanovena koncentrace kadmia kolem 31 µg/l a u vzorku z Brna koncentraci kolem 13 µg/l. V posledním vzorku z Podivína byla koncentrace arsenu kolem 3,5 µg/l. Díky metodě SAR lze také úspěšně eliminovat nedostatek této prekoncentrační metody, neboť LOD kadmia a olova (Tab. 27), které

Lze detekovat pomocí prekoncentrační metody agar-pXRF je vyšší, než jsou limity, které udává Vyhláška č. 252/2004 Sb., ve znění pozdějších předpisů (Tab. 31) [72].

Je třeba poznamenat, že k požárům akumulčních baterií domácích fotovoltaických elektráren zatím nedochází často. Nicméně s expanzí bateriových technologií jak v dopravě, tak i v energetice, lze očekávat nárůst těchto havarijních situací. Pokud k takovým požárům dojde, je nutné sledovat koncentrace PTE v odpadních hasebních vodách a při jejich likvidaci zohlednit jejich chemické složení, protože únik těchto kovů může mít negativní dopad na životní prostředí.

Tab. 31: limity pro sledované PTE dle Vyhlášky č. 252/2004 Sb. [72]

kov	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
limit pitná voda	10 µg/l	5 µg/l	25 µg/l	1,0 mg/l	20 µg/l	5 µg/l	neuveďeno

8 ZÁVĚR

V této disertační práci byla vypracována komplexní literární rešerše pro jednotlivé sledované potenciálně toxické elementy (PTE), zahrnující jejich využití, vstup do životního prostředí, zdravotní rizika, jejich legislativní limity v České republice, ale i limity stanovené Světovou zdravotnickou organizací (WHO). Dále byly vypracovány přehledné rešeršní tabulky, které ukazují koncentrace těchto PTE v půdách a různých vodních plochách na světových kontinentech (Evropa, Asie, Austrálie, Amerika nebo Afrika) a metody jejich stanovení.

Pro získání přehledu o aktuálním stavu separačních a prekoncentračních technik a jejich využití při analýze PTE byl vpracován rozsáhlý přehled metodik a postupů. Nejprve byla věnována pozornost Cloud point extrakci (CPE), která využívá micely povrchově aktivních látek k zachycení iontů těžkých kovů, které jsou následně separovány a podrobeny kvantitativní analýze. Nejčastější analytickou koncovkou pro tento typ prekoncentrace jsou metody atomové absorpční a emisní spektrometrie. Následně byla s použitím mezinárodní literatury prostudována prekoncentrační technika zvaná koprecipitace neboli spolusrážení. Tato technika se dá rozdělit na dva typy, a to na koprecipitaci s nosným prvkem, který ovšem může ovlivňovat analýzu tím, že může zvyšovat pozadí anebo může interferovat se stanovovanými PTE. Nosné prvky v této technice bývají často poměrně vzácné kovy (gadolinium, zirkonium, thalium, či dysprosium). Oproti tomu druhá varianta, která je bez nosného prvku, eliminuje možné ovlivňování analýzy výše uvedenými způsoby. Prekoncentrační faktory (PF) se pohybují u této techniky v řádech stovek. Asi nejrozšířenější prekoncentrační technikou je však extrakce do pevné fáze (SPE). Tato technika je velmi populární, o čemž svědčí i její rozmanité portfolio modifikací. V této práci jsou kromě běžné extrakce do pevné fáze s elucí zmíněny i metody extrakce bez eluce, to znamená, že zachycené ionty PTE jsou analyzovány přímo v matici pevné fáze. Mezi tyto techniky se řadí disperzní extrakce pevnou fází (DSPE), disperzní mikroextrakce pevnou fází (DMSPE), či disperzní magnetická mikroextrakce pevnou fází (DM- μ SPE), která využívá i vlastností magnetického pole k prekoncentraci. U této prekoncentrační techniky také bývá velmi oblíbená detekce pomocí nedestruktivní techniky rentgenofluorescenční spektrometrie (XRF). Poslední studovanou prekoncentrační technikou je extrakce kapalina-kapalina (LLE). Tato technika využívá vlastností rozpouštědel nebo iontových kapalin k separaci a prekoncentraci iontů kovů z původních roztoků na základě rozdělení iontů prvků mezi dvě navzájem nemísitelné kapaliny. Obdobou této techniky je tzv. disperzní mikroextrakce z kapaliny do kapaliny (DLLME), kdy se do vzorku kromě rozpouštědla přidává i chelatační činidlo a dispergátor nebo se dá využít iontové kapaliny jako extrakčního činidla, poté tato technika bývá označována zkratkou IL-DLLME. Zajímavou variantou extrakce kapalina-kapalina je mikroextrakce ztuhlé plovoucí organické kapky (SFOD-DLLME), která využívá vlastností organického rozpouštědla měnit skupenství (na pevné) za lehce dosažitelných podmínek (změna teploty). Tato prekoncentrační technika dosahuje detekčních limitů na úrovni ng/l. Všeobecně v těchto pracech byl velmi často studován vliv pH a interferentů na účinnost prekoncentrační techniky a také byly studovány prekoncentrační faktory (PF) pro jednotlivé prvky. Po vzoru těchto prací byla v praktické části věnována pozornost právě těmto parametrům.

V další části této práce jsou popsány nejběžnější instrumentální techniky, které jsou hojně využívány pro stanovení PTE v environmentální analýze. Přesněji se jedná o hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), plamenovou atomovou absorpční spektrometrii (FAAS) a rentgenofluorescenční analýzu (XRF), na kterou je kladen větší fokus, jelikož byla použita při experimentech. V teoretické části jsou také přiblíženy nejčastěji používané přírodní sorbenty, jakými jsou celulóza a chitosan. Tyto přírodní sorbenty mají nízkou sorpční kapacitu a z toho důvodu bývají často využívány jejich modifikace, díky kterým je sorpční kapacita výrazně zlepšena. Další nevýhodou těchto přírodních sorbentů je jejich nestálost v celém rozsahu pH. Z toho důvodu je také představen agar jako vhodnější sorpční materiál, který účinně zachytává PTE do své struktury pomocí koordinačních a iontových interakcí a zároveň jej není třeba modifikovat a jeho vlastnosti nejsou limitovány hodnotou pH. Z toho důvodu byl agar zvolen a podrobně studován v praktické části jako prekoncentrační medium. Tento přírodní polysacharid není využíván pro prekoncentraci PTE tak často jako například zmíněné přírodní sorbenty, grafen, celulóza, silikagel a jeho modifikace nebo kopolymery styrenu a divinylbenzenu a díky tomu přispívá k inovativnosti této práce.

V experimentální části je popsána postupná optimalizace prekoncentračního postupu s využitím agaru a přenosného rentgenofluorescenčního analyzátoru. Nejprve bylo recalibrací měřícího přístroje dosaženo výrazně lepších mezí detekce (LOD) na přenosném rentgenofluorescenčním analyzátoru (pXRF) EDXRF Delta Professional X pro jednotlivé prvky, přesněji došlo u arsenu ke snížení z 5,35 mg/l na 1,03 mg/l; u kadmia ke snížení ze 17,04 mg/l na 4,53 mg/l; u chromu ke snížení z 7,19 mg/l na 1,48 mg/l; u mědi ke snížení z 4,26 mg/l na 1,02 mg/l; u niklu ke snížení z 2,85 mg/l na 1,04 mg/l; u olova ke snížení z 3,05 mg/l na 1,09 mg/l a nakonec u zinku ke snížení z 2,82 mg/l na 1,07 mg/l. Celkově se dá říci, že provedením recalibrace se snížily meze detekce jednotlivých kovů v závislosti na typu kovu dvaapůlkrát až pětkrát.

Dále byla vybrána optimální varianta XRF měřící kyvety, tak aby se celý prekoncentrační proces dal provést v jedné a té samé XRF kyvetě, která byla následně měřena na pXRF. Díky této optimalizaci bylo zajištěno, že nedojde ke ztrátě analytu, která by mohla být způsobena přeléváním roztoků nebo přesypáváním nabobtnaného agarového gelu. Byla provedena i optimalizace množství agaru, tak aby byla zaručena relativní rychlost prekoncentrační techniky a zároveň dosaženo dobré návratnosti analyzovaných PTE.

Nezbytné bylo také zjistit vliv pH na hodnotu prekoncentračního faktoru, pro stanovení hodnoty pH, při které je prekoncentrační faktor nejvyšší. Neboť při nejvyšší hodnotě prekoncentračního faktoru (PF) se dá dosáhnout nejnižších mezí detekce pro daný prvek. Bylo zjištěno, že nejlepších hodnot PF je u všech prvků shodně dosaženo při hodnotě pH rovnající se jedné. Právě při této hodnotě byly zjištěny nejvyšší hodnoty PF, a to pro arsen 246, pro kadmium 108, pro chrom 316, pro měď 396, pro nikl 445, pro olovo 92 a pro zinek 328. Na základě zjištěných PF a mezí detekce pXRF byly stanoveny meze detekce prekoncentrační techniky. Tato prekoncentrační technika, která využívá agar ve spojení s přenosným rentgenofluorescenčním analyzátozem, byla pojmenována jako metodika „agar-pXRF“. Meze detekce metodiky agar-pXRF byly stanoveny pro arsen 4,2 µg/l, pro kadmium 42,1 µg/l, pro chrom 4,7 µg/l, pro měď 2,6 µg/l, pro nikl 2,3 µg/l, pro olovo 11,8 µg/l a pro zinek 3,3 µg/l.

Stanovené meze detekce prekoncentrační techniky agar-pXRF byly úspěšně ověřeny na referenčním materiálu odpadní vody. Zde bylo dosaženo výborných výsledků, které potvrdily, že metoda agar-pXRF funguje správně a dává dostatečně přesné hodnoty koncentrací PTE i na úrovni stopových koncentrací. Nutno zmínit, že bez provedení prekoncentrace by tyto hodnoty přístroj Delta Professional X nezměřil, neboť jsou výrazně pod detekčním limitem tohoto zařízení. Další důležitý poznatek je, že v případě kadmia, které bylo v referenčním materiálu v koncentraci, která byla pod stanovenou hodnotou LOD metody agar-pXRF, správně tak nedošlo k jeho detekci. I tato skutečnost poukazuje na správně stanovené hodnoty prekoncentračních faktorů.

Dalším studovaným aspektem byla použitelnost vyvinuté prekoncentrační metody agar-pXRF v terénu se standardním vybavením mobilní chemické laboratoře HZS ČR. Bylo zjištěno, že vybavení v mobilní laboratoři dostačuje k provedení analýzy v prostorech mobilní laboratoře ve výjezdovém voze. Koncentrace vybraných kovů v kontrolních vzorcích byly také ověřeny na laboratorním plamenovém atomovém absorpčním spektrometru (FAAS). Po následném vyhodnocení externí laboratoří, která připravila tyto vzorky a znala přesné koncentrace prvků v dodaných vzorcích, provedla vyhodnocení pomocí statistického parametru z skóre. Bylo zjištěno, že všechny stanovené koncentrace jsou podle parametru z skóre $|z| \leq 2,0$, a proto je lze považovat za vyhovující. Zároveň bylo zjištěno, že výsledky stanovené v terénu pomocí prekoncentrační techniky agar-pXRF jsou ve velmi dobré shodě s výsledky stanovenými v laboratoři na laboratorním přístroji FAAS.

Pomocí vyvinuté techniky byly v terénu analyzovány vzorky z reálných zásahů Hasičského záchranného sboru. Jednalo se o vzorky vod, které vznikly při likvidaci požárů bateriových úložišť domácích fotovoltaických systémů. Při porovnání naměřených koncentrací PTE se dá konstatovat, že uvolnění rizikových kovů do hasební vody ve velké míře závisí na typu, velikosti baterie, množství použité hasební vody a rozsahu požáru baterií.

O inovativnosti této práce napovídá fakt, že agar jakožto přírodní polysacharid v podstatě nebyl předtím použit jako prekoncentrační medium, i když podle výsledků této práce dosahuje velmi dobrých vlastností (stálost v celém rozsahu pH, vysoké prekoncentrační faktory, snadná manipulace, zanedbatelné matricové efekty při XRF analýze a nízké ekonomické náklady na analýzu i celkově na instrumentaci). Zároveň prekoncentrační technika agar-pXRF dosahuje velmi dobrých mezí detekce, o čemž napovídá fakt, že na přístroji, který běžně měří v jednotkách mg/l lze úspěšně stanovit koncentrace řádově nižší, které se běžně stanovují na sofistikovaných analytických instrumentacích, např. typu hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). To by mohlo být přínosné nejen pro HZS ČR, ale i pro jiné státní instituce, které disponují mobilní chemickou laboratoří, jako jsou například Armáda ČR nebo Celní správa ČR. Prekoncentrační technika agar-pXRF splňuje požadavky dnes velmi populární „green analytical chemistry“, neboť při prekoncentraci nejsou použity žádná organická rozpouštědla a je využíván přírodní materiál agar. Další přínos této práce je, že dosud nebyly v žádném vědeckém článku sledovány koncentrace rizikových kovů v odpadních vodách při požáru bateriových úložišť. Z výsledků této práce vyplývá, že tyto koncentrace mohou mít v případě úniku do vodních ploch negativní vliv na životní prostředí. Neboť legislativní limity v ČR pro odpadní vody v závislosti na typu kovu se pohybují

v desítkách $\mu\text{g/l}$, zatím co stanovené koncentrace u těchto odpadních vod byly v řádech stovek $\mu\text{g/l}$ až jednotek mg/l . Využití této techniky je samozřejmě možné i při dalších situacích, např. při požárech elektromobilů, velkých průmyslových bateriových uložení, při úniku pesticidních přípravků s obsahem arsenu nebo při havarijních situacích například v metalurgickém průmyslu s únikem rizikových kovů do životního prostředí.

Jak ukazují stanovené koncentrace rizikových kovů v reálných vzorcích, mohlo by se jednat o nový antropogenní zdroj těchto kovů do životního prostředí. Jelikož Hasičský záchranný sbor Jihomoravského kraje doposud nedisponuje laboratorní instrumentací typu ICP-MS, tak tato metoda byla zpracována do formy standardního operačního postupu a bude tuto techniku nahrazovat. Jako velmi přínosné je i zjištění, že tato technika se dá použít na stanovení rizikových kovů v půdách po jejich předchozí mineralizaci v kyselině dusičné, která byla vyhodnocena jako nejvhodnější, z důvodu možných překryvů spektrálních linií při použití kyselin s obsahem chloru.

Velké poděkování patří Hasičskému záchrannému sboru Jihomoravského kraje, který umožnil využití přenosného mobilního přístroje a výjezdové techniky k vývoji této zcela nové metodiky stanovení stopových koncentrací rizikových prvků. Dále HZS poskytl vzorky z reálných událostí, které byly analyzovány pomocí optimalizovaného postupu prekoncentrační techniky agar-pXRF. Nutno podotknout, že poskytnuté reálné vzorky byly z oblasti problematiky, které doposud není obecně věnována dostatečná pozornost.

9 SEZNAM ZKRATEK

5-Br-PADAP	2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminofenol
5-Br-PADAP-TPB	2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminofenol-tetrafenylborát
8-HQ	8-hydroxichinolin
AAS	atomová absorpční spektrometrie
ACS	Americká chemická společnost
APDC	pyrrolidindithiokarbamát amonný
APSAL	4-(2-hydroxybenzylidenamino)-1,2-dihydro-2,3-dimethyl-1-fenylpyrazol-5-on
ATR	zeslabený úplný odraz
BCP	2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline
BHBAPBS	4-(5-brom-2-hydroxybenzylidenamino)-N-(pyrimidin-2-yl)-benzensulfonamidu
CADION	1-(4-nitrofenyl)-3-(4-(fenyldiazenyl)fenyl)triaz-1-en
CEFC	koprecipitace bez nosného prvku
CMC	kritická micelární koncentrace
CPE	cloud point extrakce
CTAB	cetyltrimethylammonium bromid
ČR	Česká republika
ČSN	Česká technická norma
DDPA	diethyldithiofosfát amonný
DDTC	diethyldithiokarbamát sodný
DMSA	methylarsenát disodný
DLLME	disperzní mikroextrakce z kapaliny do kapaliny
DM- μ SPE	disperzní magnetická mikroextrakce v pevné fázi
DMSA	methylarsenát disodný
DMSPE	disperzní mikroextrakce v pevné fázi
DSPE	disperzní extrakce pevnou fázi
DtBuDCH ₁₈ C ₆	4',4''(5'')-di-tert-butyldicyclohexano-18-crown-6
DVB-VA	divinylbenzen s vinylacetátem
EDA	ethylendiamin
EDDT	ethylenadiamin ditartarát
EDTA	ethylendiamintetraoctová kyselina
EDXRF	energiově disperzní rentgenofluorescence
ET-AAS	elektrotermická atomová absorpční spektrometrie
EU	Evropská unie
EZ	elektronový záchyt
FAAS	plamenová atomová absorpční spektrometrie
Fe ₃ O ₄ -GO	oxid grafenu modifikovaný oxidem železnato-železitým
FTIR	infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
GO	oxid grafenu
GSC	grafenový pískový kompozit
HZS	Hasičský záchranný sbor
ICOTMA	2-{4-[2-(1H-indol-3-yl)ethyl]-3-(4-chlorobenzyl)-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-1-yl}-N-aryl methylidene acetohydrazid
ICOTPA	2-{4-[2-(1H-Indol-3-yl)ethyl]-3-(4-chlorobenzyl)-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-1-yl}-N'-(pyrrol-2-ylmethylidene)acetohydrazid
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

IDA	kyselina iminodioctová
IL	iontová kapalina
ISO/IEC	Mezinárodní organizace pro normalizaci
IUPAC	mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii
LLE	extrakce z kapaliny do kapaliny
LOD	mez detekce
LOQ	mez kvantifikace
MCA	multikanálový analyzátor
MITA	2-{3-(4-methylbenzyl)-4-[2-(1H-indol-3-yl)ethyl]-5-oxo-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-1-yl} -N'-(fenylmetylen)acetohydrazid
Mo(VI)-DDTC	Mo(VI)-diethyldithiokarbamát
MQ-voda	mili-Q voda
MSMA	methyларsonát sodný
Na-DDTC	Diethyldithiokarbamát sodný
NADES	přírodní hluboce eutektické rozpouštědlo
NIST	Národní institut pro standardy a technologie
NP	národní průměr
NR	3-amino-7-dimethylamino-2-methylfenazin
PAMAM/CNT	uhlíkové nanotrubičky s polyamidoamin dendrimerem
PAN	1-(2-pyridylazo)-2-naftol
PAR	4-(2-pyridylazo)-resorcinol
PDBDM	4-(fenyldiazenyl)benzen-1,3-diamin
PE-HD	polyetylen s vysokou hustotou
PET	pentaeritritol
PF	prekoncentrační faktor
PMDA-SC	pyromellitový dianhydrid modifikovaný silikagel
Polyrhodanin/ MWCNTs	vícetěnné uhlíkové nanotrubičky modifikované polyrhodaninem
PS	polystyren
PTE	potenciálně toxické prvky, z angl. Potentially Toxic Elements
PTFE	polytetrafluorethylen
PVP-rGO	Polyvinylpyrrolidon redukovaný oxid grafenu
pXRF	přenosný rentgenofluorescenční analyzátor
RF-HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie na reverzní fázi
SAR	spike and recovery
SD	směrodatná odchylka
SFOD-DLLME	mikroextrakce ztuhlé plovoucí organické kapky
SPE	extrakce pevnou fází
SRM	standardní referenční materiál
SSD	křemíkový driftový detektor
TAC	2-(2-thiazolylazo)- <i>p</i> -kresol
TTA	1-(2-thenoyl)-3,3,3-trifluoraceton
TTX-114	triton X-114
TXRF	rentgenová spektrometrie s úplným odrazem
UPLC	ultra výkonná kapalinové chromatografie
UV	ultrafialové záření
VGA	grafické pole videa
WDXRF	vlnovědisperzní rentgenofluorescence
WHO	Světová zdravotnická organizace
XRF	rentgenofluorescenční spektrometrie
Zr/Ca-CED	kationtový disk s obsahem Zr a Ca

10 LITERATURA

- [1] BLOISE, A.; FUOCO, I.; VESPASIANO, G.; PARISI, F.; LA RUSSA, M.F. et al., 2024. Assessing potentially toxic elements (PTEs) content in asbestos and related groundwater: A review of the levels detected. Online. *Science of The Total Environment*. Roč. 955. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.177116>. [cit. 2025-02-08].
- [2] SALEHI, Fatemeh; SHARAFI, Saeed; KAZEMI, Ali a ESMAEILBEIGI, Milad, 2024. Unveiling hidden threats: Assessing the risks of potentially toxic elements (PTEs) in contaminated fish of the Anzali Wetland. Online. *Regional Studies in Marine Science*. Roč. 79. ISSN 23524855. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2024.103853>. [cit. 2025-02-08].
- [3] GUL, Nida; KHAN, Bushra; KHAN, Aqib Hassan Ali; NAWAZ, Taufiq; WAHID, Fazli et al., 2024. A novel assessment of potentially toxic elements (PTEs) in water and sediment samples from the Indus River, Pakistan: An ecological risk assessment approach. Online. *Marine Pollution Bulletin*. Roč. 205. ISSN 0025326X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116657>. [cit. 2025-02-08].
- [4] CHEN, Li; FANG, Linchuan; YANG, Xing; LUO, Xiaosan; QIU, Tianyi et al., 2024. Sources and human health risks associated with potentially toxic elements (PTEs) in urban dust: A global perspective. Online. *Environment International*. Roč. 187. ISSN 01604120. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2024.108708>. [cit. 2025-02-08].
- [5] FAROOQI, Zia Ur Rahman; HUSSAIN, Muhammad Mahroz; AYUB, Muhammad Ashar; QADIR, Ayesha Abdul a ILIC, Predrag, 2022. Potentially toxic elements and phytoremediation: Opportunities and challenges. Online. *Phytoremediation*. S. 19-36. ISBN 9780323898744. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89874-4.00020-0>. [cit. 2025-02-08].
- [6] SIMATE, Geoffrey S.; MALEDI, Nthabiseng; OCHIENG, Aoyi; NDLOVU, Sehliselo; ZHANG, Jun et al., 2016. Coal-based adsorbents for water and wastewater treatment. Online. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Roč. 4, č. 2, s. 2291-2312. ISSN 22133437. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.051>. [cit. 2025-01-15].
- [7] GREENWOOD, N. N. a EARNSHAW, Alan, 1993. *Chemie prvků*. Praha: Informatorium. ISBN 80-854-2738-9.
- [8] WANG, Liuwei; HUANG, Jide; LI, Guangbing; LUO, Jian; BOLAN, Nanthi S. et al., 2022. Long-term immobilization of soil metalloids under simulated aging: Experimental and modeling approach. Online. *Science of The Total Environment*. Roč. 806. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150501>. [cit. 2024-12-08].
- [9] JI, Wenbing; YANG, Zhongfang; YU, Tao; YANG, Qiong; WEN, Yubo et al., 2021. Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Fe–Mn Nodules in the

- Karst Area of Guangxi, Southwest China. Online. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. Roč. 106, č. 1, s. 51-56. ISSN 0007-4861. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00128-020-02837-6>. [cit. 2024-12-08].
- [10] SINGH, Anoop; SHAH, Shahid Shafi; SHARMA, Chandan; GUPTA, Vinay; SUNDRAMOORTHY, Ashok K. et al., 2024. An approach towards different techniques for detection of heavy metal ions and their removal from waste water. Online. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Roč. 12, č. 3. ISSN 22133437. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113032>. [cit. 2024-12-08].
- [11] CHAUHAN, Reshu; AWASTHI, Surabhi; TIWARI, Poonam; UPADHYAY, Munish Kumar; SRIVASTAVA, Sudhakar et al., 2024. Biotechnological strategies for remediation of arsenic-contaminated soils to improve soil health and sustainable agriculture. Online. Roč. 2, č. 1. ISSN 29499194. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.seh.2024.100061>. [cit. 2024-12-08].
- [12] Vyhláška č. 153/2016 Sb. ve znění pozdějších předpisů: Vyhláška o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, 2016.
- [13] PAN, Li-bo; MA, Jin; WANG, Xian-liang a HOU, Hong, 2016. Heavy metals in soils from a typical county in Shanxi Province, China: Levels, sources and spatial distribution. Online. *Chemosphere*. Roč. 148, s. 248-254. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.049>. [cit. 2025-01-15].
- [14] LU, Anxiang; WANG, Jihua; QIN, Xiangyang; WANG, Kaiyi; HAN, Ping et al., 2012. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China. Online. *Science of The Total Environment*. Roč. 425, s. 66-74. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.03.003>. [cit. 2025-01-15].
- [15] ZHAO, Long; XU, Yafei; HOU, Hong; SHANGGUAN, Yuxian a LI, Fasheng, 2014. Source identification and health risk assessment of metals in urban soils around the Tanggu chemical industrial district, Tianjin, China. Online. *Science of The Total Environment*. Roč. 468-469, s. 654-662. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.094>. [cit. 2025-01-15].
- [16] LINDE, Mats; BENGTSSON, Helena a ÖBORN, Ingrid, 2001. Concentrations and Pools of Heavy Metals in Urban Soils in Stockholm, Sweden. Online. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*. Roč. 1, č. 3/4, s. 83-101. ISSN 15677230. Dostupné z: <https://doi.org/10.1023/A:1017599920280>. [cit. 2025-01-15].
- [17] REIMANN, Clemens a DE CARITAT, Patrice, 2017. Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. Online. *Science of The Total Environment*. Roč. 578, s. 633-648. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.010>. [cit. 2025-01-15].
- [18] ANJOS, David C.; HERNANDEZ, Fernando F.F.; BAÑUELOS, Gary S.; DANGI, Sadikshya R.; TIRADO-CORBALÁ, Rebecca et al., 2018. Microbial community and

- heavy metals content in soils along the Curu River in Ceará, Brazil. Online. *Geoderma Regional*. Roč. 14. ISSN 23520094. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2018.e00173>. [cit. 2025-01-15].
- [19] KUMAR, Vinod; SHARMA, Anket; KAUR, Parminder; SINGH SIDHU, Gagan Preet; BALI, Aditi Shreeya et al., 2019. Pollution assessment of heavy metals in soils of India and ecological risk assessment: A state-of-the-art. Online. *Chemosphere*. Roč. 216, s. 449-462. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.066>. [cit. 2025-01-15].
- [20] PFLEIDERER, Sebastian; ENGLISCH, Michael a REITER, Rainer, 2012. Current state of heavy metal contents in Vienna soils. Online. *Environmental Geochemistry and Health*. Roč. 34, č. 6, s. 665-675. ISSN 0269-4042. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10653-012-9485-8>. [cit. 2025-01-15].
- [21] SEMYSIM, Farah Abdulraouf; RIDHA, Rana Kadhim; AZOOZ, Ebaa Adnan a SNIGUR, Denys, 2024. Switchable hydrophilicity solvent-assisted solidified floating organic drop microextraction for separation and determination of arsenic in water and fish samples. Online. *Talanta*. Roč. 272. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.125782>. [cit. 2024-12-08].
- [22] BIOLÉ, Fernanda G.; LLAMAZARES VEGH, Sabina; DE CARVALHO, Barbara Maichak; BAVIO, Marta; TRIPODI, Pamela et al., 2023. Health risk assessment and differential distribution of Arsenic and metals in organs of *Urophycis brasiliensis* a commercial fish from Southwestern Atlantic coast. Online. *Marine Pollution Bulletin*. Roč. 187. ISSN 0025326X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114499>. [cit. 2024-12-08].
- [23] PONTON, Dominic E.; RUELAS-INZUNZA, Jorge; LAVOIE, Raphael A.; LESCORD, Gretchen L.; JOHNSTON, Thomas A. et al., 2022. Mercury, selenium and arsenic concentrations in Canadian freshwater fish and a perspective on human consumption intake and risk. Online. *Journal of Hazardous Materials Advances*. Roč. 6. ISSN 27724166. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100060>. [cit. 2024-12-08].
- [24] Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. ve znění pozdějších předpisů: Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, 2015.
- [25] JOLAOSHO, Toheeb Lekan; ELEGBEDE, Isa Olalekan; NDIMELE, Prince Emeka; MEKULEYI, Gabriel Olarinde; OLADIPUPO, Ibrahim Olawale et al., 2023. Comprehensive geochemical assessment, probable ecological and human health risks of heavy metals in water and sediments from dredged and non-dredged Rivers in Lagos, Nigeria. Online. *Journal of Hazardous Materials Advances*. Roč. 12. ISSN 27724166. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100379>. [cit. 2025-01-15].

- [26] RAHMAN, M. Safiur; SAHA, Narottam a MOLLA, A. Hossain, 2014. Potential ecological risk assessment of heavy metal contamination in sediment and water body around Dhaka export processing zone, Bangladesh. Online. *Environmental Earth Sciences*. Roč. 71, č. 5, s. 2293-2308. ISSN 1866-6280. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2631-5>. [cit. 2025-01-15].
- [27] SAFIUR RAHMAN, M.; SHAFIUDDIN AHMED, A. S.; RAHMAN, Md. Moshiur; OMAR FARUQUE BABU, S. M.; SULTANA, Sharmin et al., 2021. Temporal assessment of heavy metal concentration and surface water quality representing the public health evaluation from the Meghna River estuary, Bangladesh. Online. *Applied Water Science*. Roč. 11, č. 7. ISSN 2190-5487. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01455-9>. [cit. 2025-01-15].
- [28] HAHN, Jens; OPP, Christian; EVGRAFOVA, Alevtina; GROLL, Michael; ZITZER, Nina et al., 2018. Impacts of dam draining on the mobility of heavy metals and arsenic in water and basin bottom sediments of three studied dams in Germany. Online. *Science of The Total Environment*. Roč. 640-641, s. 1072-1081. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.295>. [cit. 2025-01-15].
- [29] HUANG, Tao; SONG, Dongping; ZHOU, Lulu; PAN, Longwei a ZHANG, Shu-wen, 2023. Self-alkali-activated self-cementation achievement and mechanism exploration for the synergistic treatment of the municipal solid waste incineration fly ashes and the arsenic-contaminated soils. Online. *Chemosphere*. Roč. 325. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138397>. [cit. 2024-12-08].
- [30] MAHAR, Amanullah; WANG, Ping; ALI, Amjad; AWASTHI, Mukesh Kumar; LAHORI, Altaf Hussain et al., 2016. Challenges and opportunities in the phytoremediation of heavy metals contaminated soils: A review. Online. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Roč. 126, s. 111-121. ISSN 01476513. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.12.023>. [cit. 2024-12-08].
- [31] WHO. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. ISBN 978-92-4-004506-4.
- [32] FARZAN, Shohreh F.; KARAGAS, Margaret R. a CHEN, Yu, 2013. In utero and early life arsenic exposure in relation to long-term health and disease. Online. *Toxicology and Applied Pharmacology*. Roč. 272, č. 2, s. 384-390. ISSN 0041008X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.taap.2013.06.030>. [cit. 2024-12-08].
- [33] QUANSAH, Reginald; ARMAH, Frederick Ato; ESSUMANG, David Kofi; LUGINAAH, Isaac; CLARKE, Edith et al., 2015. Association of Arsenic with Adverse Pregnancy Outcomes/Infant Mortality: A Systematic Review and Meta-Analysis. Online. *Environmental Health Perspectives*. Roč. 123, č. 5, s. 412-421. ISSN 0091-6765. Dostupné z: <https://doi.org/10.1289/ehp.1307894>. [cit. 2024-12-08].
- [34] TOLINS, Molly; RUCHIRAWAT, Mathuros a LANDRIGAN, Philip, 2018. The Developmental Neurotoxicity of Arsenic: Cognitive and Behavioral Consequences of Early Life Exposure. Online. *Annals of Global Health*. 2018-07-20, roč. 80, č. 4, s. 303-

314. ISSN 2214-9996. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.aogh.2014.09.005>. [cit. 2024-12-08].
- [35] SHARAFI, Kiomars; YUNESIAN, Masud; NODEHI, Ramin Nabizadeh; MAHVI, Amir Hossein a PIRSAHEB, Meghdad, 2019. A systematic literature review for some toxic metals in widely consumed rice types (domestic and imported) in Iran: Human health risk assessment, uncertainty and sensitivity analysis. Online. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Roč. 176, s. 64-75. ISSN 01476513. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.072>. [cit. 2025-01-15].
- [36] PODGORSKI, Joel a BERG, Michael, 2020. Global threat of arsenic in groundwater. Online. *Science*. 2020-05-22, roč. 368, č. 6493, s. 845-850. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <https://doi.org/10.1126/science.aba1510>. [cit. 2024-12-08].
- [37] JOSEPH, Pius, 2009. Mechanisms of cadmium carcinogenesis☆. Online. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 2009-08-01, roč. 238, č. 3, s. 272-279. ISSN 0041008X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.taap.2009.01.011>. [cit. 2024-12-10].
- [38] TÓTH, G.; HERMANN, T.; DA SILVA, M.R. a MONTANARELLA, L., 2016. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. Online. *Environment International*. Roč. 88, s. 299-309. ISSN 01604120. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.017>. [cit. 2025-01-15].
- [39] FERREIRA, S, J DEANDRADE, M KORN, et al. Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2007, 145(3), 358-367 [cit. 2019-04-23]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.03.077. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407004451>
- [40] MANNINO, D M, 2004. Urinary cadmium levels predict lower lung function in current and former smokers: data from the Third National Health and Nutrition Examination Survey. Online. *Thorax*. 2004-03-01, roč. 59, č. 3, s. 194-198. ISSN 0040-6376. Dostupné z: <https://doi.org/10.1136/thorax.2003.012054>. [cit. 2024-12-10].
- [41] RAFATI-RAHIMZADEH, Mehrdad; RAFATI-RAHIMZADEH, Mehravar; KAZEMI, Sohrab a MOGHADAMNIA, Aliakbar, 2017. Cadmium toxicity and treatment: An update. Online. *Caspian J Intern Med*. Roč. 8, č. 3, s. 135-145. Dostupné z: <https://doi.org/10.22088/cjim.8.3.135>. [cit. 2024-12-10].
- [42] PATRICK, Lyn, 2003. Toxic metals and antioxidants: Part II. The role of antioxidants in arsenic and cadmium toxicity. *Alternative Medicine Review*. Roč. 8, č. 2, s. 106-128. ISSN 10895159.
- [43] KINUTHIA, Geoffrey K.; NGURE, Veronica; BETI, Dunstone; LUGALIA, Reuben; WANGILA, Agnes et al., 2020. Levels of heavy metals in wastewater and soil samples from open drainage channels in Nairobi, Kenya: community health implication. Online. *Scientific Reports*. Roč. 10, č. 1. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65359-5>. [cit. 2024-12-10].

- [44] LV, Jianshu; LIU, Yang; ZHANG, Zulu a DAI, Bin, 2014. Multivariate geostatistical analyses of heavy metals in soils: Spatial multi-scale variations in Wulian, Eastern China. Online. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Roč. 107, s. 140-147. ISSN 01476513. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.05.019>. [cit. 2025-01-15].
- [45] XIA, Xinghui; CHEN, Xi; LIU, Ruimin a LIU, Hong, 2011. Heavy metals in urban soils with various types of land use in Beijing, China. Online. *Journal of Hazardous Materials*. Roč. 186, č. 2-3, s. 2043-2050. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.104>. [cit. 2025-01-15].
- [46] SHI, Guitao; CHEN, Zhenlou; XU, Shiyuan; ZHANG, Ju; WANG, Li et al., 2008. Potentially toxic metal contamination of urban soils and roadside dust in Shanghai, China. Online. *Environmental Pollution*. Roč. 156, č. 2, s. 251-260. ISSN 02697491. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.02.027>. [cit. 2025-01-15].
- [47] LU, Ying; ZHU, Feng; CHEN, Jie; GAN, Haihua a GUO, Yanbiao, 2007. Chemical fractionation of heavy metals in urban soils of Guangzhou, China. Online. *Environmental Monitoring and Assessment*. Roč. 134, č. 1-3, s. 429-439. ISSN 0167-6369. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9634-1>. [cit. 2025-01-15].
- [48] ŠEBKOVÁ, M. Kontaminace vybraných lokalit města Brna těžkými kovy. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 55 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc
- [49] MIHOČOVÁ, S. Kontaminace vybraných lokalit Ostravy těžkými kovy. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 62 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.
- [50] GEREFENS, Dugasa a TEJU, Endale, 2019. Determination of Some Selected Heavy Metals in Water, *Oreochromis niloticus* and *Labeobarbus intermedius* Samples from Abaya and Chamo Lakes. Online. *Food Science and Quality Management*. Dostupné z: <https://doi.org/10.7176/FSQM/83-05>. [cit. 2025-01-15].
- [51] XING, Gaowa; SARDAR, M. Razwan; LIN, Binxin a LIN, Jin-Ming, 2019. Analysis of trace metals in water samples using NOBIAS chelate resins by HPLC and ICP-MS. Online. *Talanta*. Roč. 204, s. 50-56. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.05.041>. [cit. 2025-01-15].
- [52] LI, Rui; TANG, Xianqiang; GUO, Weijie; LIN, Li; ZHAO, Liangyuan et al., 2020. Spatiotemporal distribution dynamics of heavy metals in water, sediment, and zoobenthos in mainstream sections of the middle and lower Changjiang River. Online. *Science of The Total Environment*. Roč. 714. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136779>. [cit. 2025-01-15].
- [53] BEHBAHANI, Mohammad; TAPEH, Nasim Akbari Ghareh; MAHYARI, Mojtaba; POURALI, Ali Reza; AMIN, Bahareh Golrokh et al., 2014. Monitoring of trace amounts of heavy metals in different food and water samples by flame atomic absorption spectrophotometer after preconcentration by amine-functionalized graphene nanosheet.

- Online. *Environmental Monitoring and Assessment*. Roč. 186, č. 11, s. 7245-7257. ISSN 0167-6369. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3924-1>. [cit. 2025-01-15].
- [54] BEN SALEM, Zohra; CAPELLI, Nicolas; LAFFRAY, Xavier; ELISE, Grisey; AYADI, Habib et al., 2014. Seasonal variation of heavy metals in water, sediment and roach tissues in a landfill draining system pond (Etueffont, France). Online. *Ecological Engineering*. Roč. 69, s. 25-37. ISSN 09258574. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.03.072>. [cit. 2025-01-15].
- [55] KOTAŠ, J. a STASICKA, Z., 2000. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. Online. *Environmental Pollution*. Roč. 107, č. 3, s. 263-283. ISSN 02697491. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00168-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00168-2). [cit. 2024-12-08].
- [56] TUMOLO, Marina; ANCONA, Valeria; DE PAOLA, Domenico; LOSACCO, Daniela; CAMPANALE, Claudia et al., 2020. Chromium Pollution in European Water, Sources, Health Risk, and Remediation Strategies: An Overview. Online. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. Roč. 17, č. 15. ISSN 1660-4601. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ijerph17155438>. [cit. 2024-12-08].
- [57] MOHAN, D; SINGH, K a SINGH, V, 2006. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. Online. *Journal of Hazardous Materials*. 2006-07-31, roč. 135, č. 1-3, s. 280-295. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.075>. [cit. 2024-12-08].
- [58] ZHITKOVICH, Anatoly, 2011. Chromium in Drinking Water: Sources, Metabolism, and Cancer Risks. Online. *Chemical Research in Toxicology*. 2011-10-17, roč. 24, č. 10, s. 1617-1629. ISSN 0893-228X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/tx200251t>. [cit. 2024-12-08].
- [59] IMPERATO, M; ADAMO, P; NAIMO, D; ARIENZO, M; STANZIONE, D et al., 2003. Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). Online. *Environmental Pollution*. Roč. 124, č. 2, s. 247-256. ISSN 02697491. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00478-5](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00478-5). [cit. 2025-01-15].
- [60] Zákon č. 254/2001 Sb. ve znění pozdějších předpisů: Zákon o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), 2001.
- [61] DAVIS, T.A; VOLESKY, B a VIEIRA, R.H.S.F, 2000. Sargassum seaweed as biosorbent for heavy metals. Online. *Water Research*. Roč. 34, č. 17, s. 4270-4278. ISSN 00431354. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00177-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00177-9). [cit. 2024-12-10].
- [62] LI, Tuo a YANG, Junhong, 2015. Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination for copper(II) ion in environmental samples. Online. *Journal of the Iranian Chemical Society*. Roč. 12, č. 2, s. 367-370. ISSN 1735-207X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s13738-014-0492-9>. [cit. 2024-12-11].

- [63] SOYLAK, Mustafa; ELCI, Latif a DOGAN, Mehmet, 2001. SOLID PHASE EXTRACTION OF TRACE METAL IONS WITH AMBERLITE XAD RESINS PRIOR TO ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRIC ANALYSIS. Online. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*. 2001-08-31, roč. 19, č. 3, s. 329-344. ISSN 0733-4680. Dostupné z: <https://doi.org/10.1081/TMA-100105049>. [cit. 2024-12-11].
- [64] SOYLAK, Mustafa a DOGAN, Mehmet, 1996. Column Preconcentration of Trace Amounts of Copper on Activated Carbon from Natural Water Samples. Online. *Analytical Letters*. Roč. 29, č. 4, s. 635-643. ISSN 0003-2719. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/00032719608000426>. [cit. 2024-12-11].
- [65] ZHANG, Jianguang; ZHANG, Li; WEI, Yanli; CHAO, Jianbing; SHUANG, Shaomin et al., 2014. A selectively rhodamine-based colorimetric probe for detecting copper(II) ion. Online. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Roč. 132, s. 191-197. ISSN 13861425. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.006>. [cit. 2024-12-11].
- [66] WOJNAR, Michael K.; ZILLER, Joseph W. a HEYDUK, Alan F., 2023. Two-Electron Mixed Valency in a Heterotrimetallic Nickel–Vanadium–Nickel Complex. Online. *Inorganic Chemistry*. 2023-01-30, roč. 62, č. 4, s. 1405-1413. ISSN 0020-1669. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03381>. [cit. 2024-12-11].
- [67] COOGAN, Timothy P.; LATTA, Dorothy M.; SNOW, Elizabeth T.; COSTA, Max a LAWRENCE, A., 2008. Toxicity and Carcinogenicity of Nickel Compounds. Online. *CRC Critical Reviews in Toxicology*. 2008-09-26, roč. 19, č. 4, s. 341-384. ISSN 0045-6446. Dostupné z: <https://doi.org/10.3109/10408448909029327>. [cit. 2024-12-11].
- [68] GARRETT, Robert G., 2000. Online. In: *Natural sources of metals to the environment. 6. Human and Ecological Risk Assessment (HERA)*, s. 945-963. ISSN 10807039. [cit. 2024-12-11].
- [69] MERIAN, Ernest, 2008. Introduction on environmental chemistry and global cycles of chromium, nickel, cobalt beryllium, arsenic, cadmium and selenium, and their derivatives. Online. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2008-09-19, roč. 8, č. 1, s. 9-38. ISSN 0277-2248. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/02772248409357038>. [cit. 2024-12-11].
- [70] GENCHI, Giuseppe; CAROCCI, Alessia; LAURIA, Graziantonio; SINICROPI, Maria Stefania a CATALANO, Alessia, 2020. Nickel: Human Health and Environmental Toxicology. Online. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. Roč. 17, č. 3. ISSN 1660-4601. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ijerph17030679>. [cit. 2024-12-11].
- [71] SEILKOP, Steven K a OLLER, Adriana R, 2003. Respiratory cancer risks associated with low-level nickel exposure: an integrated assessment based on animal, epidemiological, and mechanistic data. Online. *Regulatory Toxicology and*

- Pharmacology. Roč. 37, č. 2, s. 173-190. ISSN 02732300. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0273-2300\(02\)00029-6](https://doi.org/10.1016/S0273-2300(02)00029-6). [cit. 2024-12-11].
- [72] Vyhláška č. 252/2004 Sb. ve znění pozdějších předpisů: Vyhláška, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, 2004.
- [73] BEREGO, Y. S., SOTA, S. S., ULSIDO, M. D., BEYENE, E. M., & DEBISO, A. E. (2021). Concentration of heavy metals in drinking water of Hawassa Zuria Woreda, Sidama Region, Ethiopia. *Ethiopian Journal of Medical and Health Sciences*, 1(1), 1-19. Dostupné z <https://journals.hu.edu.et/hu-journals/index.php/ejmhs/article/view/178>. [cit. 2024-12-11].
- [74] QASEM, Naef A. A.; MOHAMMED, Ramy H. a LAWAL, Dahiru U., 2021. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. Online. *Npj Clean Water*. Roč. 4, č. 1. ISSN 2059-7037. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>. [cit. 2024-12-11].
- [75] KUMAR, Amit; KUMAR, Amit; M.M.S., Cabral-Pinto; CHATURVEDI, Ashish K.; SHABNAM, Aftab A. et al., 2020. Lead Toxicity: Health Hazards, Influence on Food Chain, and Sustainable Remediation Approaches. Online. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. Roč. 17, č. 7. ISSN 1660-4601. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ijerph17072179>. [cit. 2024-12-11].
- [76] YU, Aihua; YANG, Qiyue; XU, Beibei; YANG, Yu; REN, Zhijian et al., 2024. Analysis of lead contamination sources in roadside soil via the isotope tracing method. Online. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Roč. 12, č. 6. ISSN 22133437. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114205>. [cit. 2024-12-11].
- [77] FULLER-THOMSON, Esme a MUNRO, Amy P., 2018. Importance of considering the role of tetraethyl lead when examining the relationship between environmental pollution and psychotic disorders. Online. *Schizophrenia Research*. Roč. 195, s. 570-571. ISSN 09209964. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.schres.2017.10.003>. [cit. 2024-12-11].
- [78] ANGRAND, Ruth C.; COLLINS, Geoffrey; LANDRIGAN, Philip J. a THOMAS, Valerie M., 2022. Relation of blood lead levels and lead in gasoline: an updated systematic review. Online. *Environmental Health*. Roč. 21, č. 1. ISSN 1476-069X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1186/s12940-022-00936-x>. [cit. 2024-12-11].
- [79] SAHA, Arnab; SEN GUPTA, Bhaskar; PATIDAR, Sandhya; HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, Jejanny Lucero; MARTÍN-ROMERO, Francisco et al., 2024. A comprehensive study of source apportionment, spatial distribution, and health risks assessment of heavy metal(loid)s in the surface soils of a semi-arid mining region in Matehuala, Mexico. Online. *Environmental Research*. Roč. 260. ISSN 00139351. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119619>. [cit. 2024-12-11]

- [80] Vyhláška č. 371/2023 Sb.: Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění pozdějších předpisů, 2023.
- [81] KUMAR, Manoj a PURI, Avinash, 2012. A review of permissible limits of drinking water. Online. Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine. Roč. 16, č. 1. ISSN 0973-2284. Dostupné z: <https://doi.org/10.4103/0019-5278.99696>. [cit. 2024-12-11].
- [82] TRAVEN, Luka; MARINAC-PUPAVAC, Sandra; ŽURGA, Paula; LINŠAK, Željko; ŽEŽELJ, Sandra Pavičić et al., 2023. Arsenic (As), copper (Cu), zinc (Zn) and selenium (Se) in northwest Croatian seafood: A health risks assessment. Online. Toxicology Reports. Roč. 11, s. 413-419. ISSN 22147500. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2023.10.012>. [cit. 2025-01-16].
- [83] XU, Jun; LI, Yueyue; WANG, Shengli; LONG, Song; WU, Yining et al., 2023. Sources, transfers and the fate of heavy metals in soil-wheat systems: The case of lead (Pb)/zinc (Zn) smelting region. Online. Journal of Hazardous Materials. Roč. 441. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129863>. [cit. 2024-12-11].
- [84] LI, Xingyuan; ZHOU, Yongzhang a ZHANG, Jingru, 2021. Status and associated human health risk of zinc accumulation in agricultural soils across China. Online. Process Safety and Environmental Protection. Roč. 146, s. 867-876. ISSN 09575820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.12.017>. [cit. 2025-01-16].
- [85] EDELSTEIN, Menahem a BEN-HUR, Meni, 2018. Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops. Online. Scientia Horticulturae. Roč. 234, s. 431-444. ISSN 03044238. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2017.12.039>. [cit. 2024-12-11].
- [86] DU, Wei; YANG, Jingya; PENG, Qingqing; LIANG, Xiaoping a MAO, Hui, 2019. Comparison study of zinc nanoparticles and zinc sulphate on wheat growth: From toxicity and zinc biofortification. Online. Chemosphere. Roč. 227, s. 109-116. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.168>. [cit. 2024-12-11].
- [87] KORN, Maria das Graças A.; DE ANDRADE, Jailson B.; DE JESUS, Djane S.; LEMOS, Valfredo A.; BANDEIRA, Marcus L.S.F. et al., 2006. Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review. Online. Talanta. 2006-03-15, roč. 69, č. 1, s. 16-24. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.10.043>. [cit. 2025-01-16].
- [88] LUCONI, M, 2000. Cloud point extraction of lead in saliva via use of nonionic PONPE 7.5 without added chelating agents. Online. Talanta. Roč. 51, č. 1, s. 123-129. ISSN 00399140. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00252-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00252-0). [cit. 2025-01-16].

- [89] BLANCHET-CHOUNARD, Guillaume a LARIVIÈRE, Dominic, 2018. Determination of Pb in environmental samples after cloud point extraction using crown ether. Online. *Talanta*. Roč. 179, s. 300-306. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.11.015>. [cit. 2025-01-16].
- [90] DENG, Dongyan; ZHENG, Chengbin; HOU, Xiandeng a WU, Lan, 2015. Application of Preconcentration and Separation Techniques in Atomic Fluorescence Spectrometry. Online. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2015-06-02, roč. 50, č. 8, s. 678-705. ISSN 0570-4928. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/05704928.2015.1065498>. [cit. 2024-12-24].
- [91] SHOKROLLAHI, Ardeshir; GHAEDI, Mehrorang; HOSSAINI, Omid; KHANJARI, Narges a SOYLAK, Mustafa, 2008. Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry combination for copper(II) ion in environmental and biological samples. Online. *Journal of Hazardous Materials*. Roč. 160, č. 2-3, s. 435-440. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.016>. [cit. 2024-12-24].
- [92] PURKAIT, M.K.; DASGUPTA, S. a DE, S., 2006. Performance of TX-100 and TX-114 for the separation of chrysoidine dye using cloud point extraction. Online. *Journal of Hazardous Materials*. 2006-09-21, roč. 137, č. 2, s. 827-835. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.003>. [cit. 2024-12-24].
- [93] XIE, Meiyi; LIU, Weiting; HAO, Xiaotang; JIANG, Xun; ZHONG, Yizhou et al., 2021. Cloud point extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for the determination of copper, iron and zinc using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol-tetraphenylborate ion-pairing agent. Online. *Chemical Papers*. Roč. 75, č. 11, s. 5849-5859. ISSN 0366-6352. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11696-021-01765-x>. [cit. 2024-12-24].
- [94] Triton™ X-114. Online. Sigma Aldrich. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sial/x114>. [cit. 2024-12-24].
- [95] BORKOWSKA-BURNECKA, Jolanta; SZYMCZYCHA-MADEJA, Anna a ŻYRNICKI, Wiesław, 2010. Determination of toxic and other trace elements in calcium-rich materials using cloud point extraction and inductively coupled plasma emission spectrometry. Online. *Journal of Hazardous Materials*. Roč. 182, č. 1-3, s. 477-483. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.057>. [cit. 2025-01-16].
- [96] PORTUGAL, Lindomar A.; FERREIRA, Hadla S.; DOS SANTOS, Walter N.L. a FERREIRA, Sergio L.C., 2007. Simultaneous pre-concentration procedure for the determination of cadmium and lead in drinking water employing sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. Online. *Microchemical Journal*. Roč. 87, č. 1, s. 77-80. ISSN 0026265X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2007.05.008>. [cit. 2025-01-16].
- [97] SILVA, Edson Luiz; ROLDAN, Paulo dos Santos a GINÉ, Maria Fernanda, 2009. Simultaneous preconcentration of copper, zinc, cadmium, and nickel in water samples

- by cloud point extraction using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and their determination by inductively coupled plasma optic emission spectrometry. Online. *Journal of Hazardous Materials*. Roč. 171, č. 1-3, s. 1133-1138. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.127>. [cit. 2025-01-16].
- [98] MEERAVALI, Noorbasha N.; REDDY, M. A. a KUMAR, Sunil Jai, 2007. Cloud Point Extraction of Trace Metals from Seawater and Determination by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with Iridium Permanent Modifier. Online. *Analytical Sciences*. Roč. 23, č. 3, s. 351-356. ISSN 0910-6340. Dostupné z: <https://doi.org/10.2116/analsci.23.351>. [cit. 2025-01-16].
- [99] FARAJZADEH, Mir Ali a FALLAHI, Mohammad Rasoul, 2006. Simultaneous Cloud-Point Extraction of Nine Cations from Water Samples and Their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. Online. *Analytical Sciences*. Roč. 22, č. 4, s. 635-639. ISSN 0910-6340. Dostupné z: <https://doi.org/10.2116/analsci.22.635>. [cit. 2025-01-16].
- [100] LI, Zh.; ZHANG, Y.; WANG, R. a JIANG, D., 2022. Separation, Preconcentration, and Determination of Lead, Cadmium, and Iron Using Cloud Point Extraction with Flame Atomic Absorption Spectrometry. Online. *Journal of Applied Spectroscopy*. Roč. 89, č. 2, s. 371-380. ISSN 0021-9037. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10812-022-01370-0>. [cit. 2024-12-24].
- [101] GOUDA, Ayman A.; EL SHEIKH, Ragaa; HASSAN, Wafaa S.; GOUDA, Nancy a KHADRAJY, Hameeda A., 2022. A new carrier element-free coprecipitation method with 3-benzyl-4-p-nitrobenzylideneamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-5-thiol for separation, preconcentration, and determination of some metal ions in water and food samples. Online. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2022-12-28, roč. 102, č. 18, s. 6270-6281. ISSN 0306-7319. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1807971>. [cit. 2024-12-24].
- [102] MABROUK, Marmar; MOUSTAFA, Ahmed H.; GOUDA, Ayman A.; MOHAMED, Hager E.; ALSHEHRI, Ali M. et al., 2023. Utilizing a newly developed carrier element free coprecipitation method for preconcentration and quantification of Co(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) in environmental samples. Online. *Talanta Open*. Roč. 8. ISSN 26668319. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talo.2023.100275>. [cit. 2024-12-24].
- [103] BAHADIR, Zekeriyya; BULUT, Volkan Numan; OZDES, Duygu; DURAN, Celal; BEKTAS, Hakan et al., 2014. Separation and preconcentration of lead, chromium and copper by using with the combination coprecipitation-flame atomic absorption spectrometric determination. Online. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Roč. 20, č. 3, s. 1030-1034. ISSN 1226086X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.039>. [cit. 2024-12-24].
- [104] BULUT, Volkan Numan; DEMIRCI, Hamit; OZDES, Duygu; GUNDOGDU, Ali; BEKIRCAN, Olcay et al., 2016. A novel carrier element-free co-precipitation method for separation/preconcentration of lead and cadmium ions from environmental matrices.

- Online. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. Roč. 35, č. 6, s. 1709-1715. ISSN 1944-7442. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/ep.12422>. [cit. 2024-12-24].
- [105] SOYLAK, Mustafa a AYDIN, Ayse, 2011. Determination of some heavy metals in food and environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation. Online. *Food and Chemical Toxicology*. Roč. 49, č. 6, s. 1242-1248. ISSN 02786915. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.03.002>. [cit. 2025-01-16].
- [106] CITAK, Demirhan; TUZEN, Mustafa a SOYLAK, Mustafa, 2009. Simultaneous coprecipitation of lead, cobalt, copper, cadmium, iron and nickel in food samples with zirconium(IV) hydroxide prior to their flame atomic absorption spectrometric determination. Online. *Food and Chemical Toxicology*. Roč. 47, č. 9, s. 2302-2307. ISSN 02786915. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.06.021>. [cit. 2025-01-16].
- [107] SOYLAK, Mustafa a BALGUNES, Hikmet, 2008. Gadolinium hydroxide coprecipitation system for the separation–preconcentration of some heavy metals. Online. *Journal of Hazardous Materials*. Roč. 155, č. 3, s. 595-600. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.096>. [cit. 2025-01-16].
- [108] SU, Han; YANG, Rujun; ZHANG, Aibin; LI, Yan; QU, Shenglu et al., 2017. Characteristics of trace metals and phosphorus in seawaters offshore the Yangtze River. Online. *Marine Pollution Bulletin*. Roč. 124, č. 2, s. 1020-1032. ISSN 0025326X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.022>. [cit. 2025-01-16].
- [109] DURAN, Celal; TUMAY, Sureyya O.; OZDES, Duygu; SERENCAM, Huseyin a BEKTAS, Hakan, 2014. Simultaneous separation and preconcentration of Ni(II) and Cu(II) ions by coprecipitation without any carrier element in some food and water samples. Online. *International Journal of Food Science & Technology*. Roč. 49, č. 6, s. 1586-1592. ISSN 0950-5423. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/ijfs.12458>. [cit. 2025-01-16].
- [110] PEKER, Dondu Serpil Kacar; TURKOGLU, Orhan a SOYLAK, Mustafa, 2007. Dysprosium(III) hydroxide coprecipitation system for the separation and preconcentration of heavy metal contents of table salts and natural waters. Online. *Journal of Hazardous Materials*. Roč. 143, č. 1-2, s. 555-560. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.075>. [cit. 2025-01-16].
- [111] ARDINI, Francisco; MAGI, Emanuele a GROTTI, Marco, 2011. Determination of ultratrace levels of dissolved metals in seawater by reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry after ammonia induced magnesium hydroxide coprecipitation. Online. *Analytica Chimica Acta*. Roč. 706, č. 1, s. 84-88. ISSN 00032670. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.07.046>. [cit. 2025-01-16].
- [112] NUR, Tanjina; LOGANATHAN, Paripurnanda; AHMED, Mohammad Boshir; JOHIR, Md Abu Hasan; NGUYEN, Tien Vinh et al., 2019. Removing arsenic from water by coprecipitation with iron: Effect of arsenic and iron concentrations and

- adsorbent incorporation. Online. Chemosphere. Roč. 226, s. 431-438. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.142>. [cit. 2025-01-16].
- [113] TUFEKCI, Mehmet; BULUT, Volkan Numan; ELVAN, Hamide; OZDES, Duygu; SOYLAK, Mustafa et al., 2013. Determination of Pb(II), Zn(II), Cd(II), and Co(II) ions by flame atomic absorption spectrometry in food and water samples after preconcentration by coprecipitation with Mo(VI)-diethyldithiocarbamate. Online. Environmental Monitoring and Assessment. Roč. 185, č. 2, s. 1107-1115. ISSN 0167-6369. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2618-9>. [cit. 2025-01-16].
- [114] WANG, Qiang; YU, Zhuanni; LAN, Jing; LIU, Aifeng a TIAN, Yong, 2017. Bifunctional magnesium oxide crystal successively as adsorbent and matrix modifier for preconcentration and determination of arsenic by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Online. Microchemical Journal. Roč. 133, s. 412-416. ISSN 0026265X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.04.004>. [cit. 2025-01-16].
- [115] GOUDA, Ayman A., 2016. A new coprecipitation method without carrier element for separation and preconcentration of some metal ions at trace levels in water and food samples. Online. Talanta. Roč. 146, s. 435-441. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.005>. [cit. 2025-01-16].
- [116] BAYSAL, A.; AKMAN, S. a CALISIR, F., 2008. A novel slurry sampling analysis of lead in different water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after coprecipitated with cobalt/pyrrolidine dithiocarbamate complex. Online. Journal of Hazardous Materials. 2008-10-30, roč. 158, č. 2-3, s. 454-459. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.090>. [cit. 2025-01-16].
- [117] MENDIL, Durali; KARATAS, Murat a TUZEN, Mustafa, 2015. Separation and preconcentration of Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe(III) and Cr(III) ions with coprecipitation method without carrier element and their determination in food and water samples. Online. Food Chemistry. Roč. 177, s. 320-324. ISSN 03088146. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.01.008>. [cit. 2025-01-16].
- [118] TÜMAY, Süreyya Oğuz; YAZAR, Murat; ÖZDEŞ, Duygu; BEKTAŞ, Hakan a DURAN, Celal, 2016. Separation and preconcentration of Pb(II) and Cu(II) ions via carrier element-free coprecipitation using an acetohydrazide derivative. Online. TURKISH JOURNAL OF CHEMISTRY. Roč. 40, s. 1034-1043. ISSN 13000527. Dostupné z: <https://doi.org/10.3906/kim-1606-10>. [cit. 2024-12-24].
- [119] KARIPER, İshak Afşin. Determination of Fe, Cr, Pb trace elements by atomic absorption spectrometry after co precipitation with Cadion. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi, 2015, 31.3: 179-184.
- [120] SARACOGLU, Sibel a SOYLAK, Mustafa, 2010. Carrier element-free coprecipitation (CEFC) method for separation and pre-concentration of some metal ions in natural water and soil samples. Online. Food and Chemical Toxicology. Roč. 48, č. 5, s. 1328-1333. ISSN 02786915. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.02.033>. [cit. 2024-12-24].

- [121] AMALY, Noha; EL-MOGHAZY, Ahmed Y.; EWEIDA, Basant; PANDEY, Pramod K. a SUN, Gang, 2023. Development of sulfonated and aminated poly (ethylene-vinyl alcohol) nanofibrous membrane as a solid phase extraction matrix for trace metal ions preconcentration from dairy wastewater for direct ICP-OES analyses. Online. *Reactive and Functional Polymers*. Roč. 184. ISSN 13815148. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105519>. [cit. 2024-12-24].
- [122] GUPTA, Vinod K. a SALEH, Tawfik A., 2013. Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene - An overview. Online. *Environmental Science and Pollution Research*. Roč. 20, č. 5, s. 2828-2843. ISSN 0944-1344. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1524-1>. [cit. 2024-12-24].
- [123] ALIZADEH, Bahareh; GHORBANI, Mohsen a SALEHI, Mohammad Ali, 2016. Application of polyrhodanine modified multi-walled carbon nanotubes for high efficiency removal of Pb(II) from aqueous solution. Online. *Journal of Molecular Liquids*. Roč. 220, s. 142-149. ISSN 01677322. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.065>. [cit. 2024-12-25].
- [124] ZHANG, Yongji; CHI, Huijuan; ZHANG, Wenhui; SUN, Youyi; LIANG, Qing et al., 2014. Highly Efficient Adsorption of Copper Ions by a PVP-Reduced Graphene Oxide Based On a New Adsorptions Mechanism. Online. *Nano-Micro Letters*. Roč. 6, č. 1, s. 80-87. ISSN 2311-6706. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF03353772>. [cit. 2024-12-25].
- [125] DUBEY, Renu; BAJPAI, J. a BAJPAI, A.K., 2015. Green synthesis of graphene sand composite (GSC) as novel adsorbent for efficient removal of Cr (VI) ions from aqueous solution. Online. *Journal of Water Process Engineering*. Roč. 5, s. 83-94. ISSN 22147144. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.01.004>. [cit. 2024-12-25].
- [126] HAYATI, Bagher; MALEKI, Afshin; NAJAFI, Farhood; GHARIBI, Fardin; MCKAY, Gordon et al., 2018. Heavy metal adsorption using PAMAM/CNT nanocomposite from aqueous solution in batch and continuous fixed bed systems. Online. *Chemical Engineering Journal*. Roč. 346, s. 258-270. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.172>. [cit. 2024-12-25].
- [127] EFE, Elem a IMAMOGLU, Mustafa, 2024. Solid-phase extraction (SPE) of Ni(II), Cd(II) and Pb(II) ions using pyromellitic dianhydride functionalized silica gel prior to flame atomic absorption spectrometric determination. Online. *Desalination and Water Treatment*. Roč. 317. ISSN 19443986. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100158>. [cit. 2024-12-25].
- [128] GUIMARÃES, Leonardo B.; TEIXEIRA, Leonardo S. G.; AMORIM, Fabio A. C. a DIAS, Fabio de S., 2023. Solid phase extraction combined with energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for multielement determination. Online. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2023-09-14, roč. 58, č. 8, s. 545-561. ISSN 0570-4928. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/05704928.2022.2066687>. [cit. 2024-12-25].

- [129] HAN, Lijun; SAPOZHNIKOVA, Yelena a LEHOTAY, Steven J., 2014. Streamlined sample cleanup using combined dispersive solid-phase extraction and in-vial filtration for analysis of pesticides and environmental pollutants in shrimp. Online. *Analytica Chimica Acta*. Roč. 827, s. 40-46. ISSN 00032670. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.04.005>. [cit. 2024-12-25].
- [130] PYTLAKOWSKA, Katarzyna, 2016. Speciation of inorganic chromium in water samples by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Online. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. Roč. 31, č. 4, s. 968-974. ISSN 0267-9477. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C5JA00495K>. [cit. 2024-12-25].
- [131] PYTLAKOWSKA, Katarzyna, 2016. Dispersive micro solid-phase extraction of heavy metals as their complexes with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol using graphene oxide nanoparticles. Online. *Microchimica Acta*. Roč. 183, č. 1, s. 91-99. ISSN 0026-3672. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1596-3>. [cit. 2024-12-25].
- [132] SANTOS DE ALMEIDA, Jorge; A. MEIRA, Lucilia; DE S. DIAS, Fábio a S. G. TEIXEIRA, Leonardo, 2019. Magnetic solid phase microextraction using CoFe₂O₄ nanoparticles for determination of Cu, Cd, Pb and V in sugar cane spirit samples by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Online. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry*. Roč. 6, č. 22. ISSN 21793425. Dostupné z: <https://doi.org/10.30744/brjac.2179-3425.AR.133-2018>. [cit. 2024-12-25].
- [133] MEIRA, Lucilia A.; ALMEIDA, Jorge S.; OLIVEIRA, Maiara S.; DIAS, Fabio de S.; QUEIROZ, Antonio F. S. et al., 2021. Biodiesel Trace Element Analysis by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry Using Magnetic Solid-Phase Microextraction. Online. 2021-01-07, roč. 35, č. 1, s. 510-518. ISSN 0887-0624. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02731>. [cit. 2024-12-25].
- [134] MEIRA, Lucilia A.; ALMEIDA, Jorge S.; DE S. DIAS, Fábio a TEIXEIRA, Leonardo S.G., 2019. Combination of extraction induced by microemulsion-breaking and pre-concentration using magnetic nanoparticles for multi-element determination of Cd, Cr, Cu and Pb in gasoline samples using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Online. *Microchemical Journal*. Roč. 147, s. 660-665. ISSN 0026265X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.03.068>. [cit. 2025-01-16].
- [135] Scopus, 2021. Online. Scopus. Dostupné z: <https://www.scopus.com/search/form.uri?display=basic#basic>. [cit. 2021-05-12].
- [136] ZEYNOLABEDIN, Rezvan a MAHANPOOR, Kazem, 2017. Preparation and characterization of nano-spherical CoFe₂O₄ supported on copper slag as a catalyst for photocatalytic degradation of 2-nitrophenol in water. Online. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. Roč. 7, č. 1, s. 67-74. ISSN 2008-9244. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s40097-017-0216-7>. [cit. 2024-12-25].
- [137] MA, Yue; WANG, Yongchuang; XIE, Donghua; GU, Yue; ZHU, Xinle et al., 2018. Hierarchical MgFe-layered double hydroxide microsphere/graphene composite for

- simultaneous electrochemical determination of trace Pb(II) and Cd(II). Online. *Chemical Engineering Journal*. Roč. 347, s. 953-962. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.172>. [cit. 2024-12-25].
- [138] SULEJMANOVIĆ, Jasmina; MEMIĆ, Mustafa; ŠEHOVIĆ, Elma; OMANOVIĆ, Rasim; BEGIĆ, Sabina et al., 2022. Synthesis of green nano sorbents for simultaneous preconcentration and recovery of heavy metals from water. Online. *Chemosphere*. Roč. 296. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133971>. [cit. 2024-12-25].
- [139] YI, Xiaofeng; HE, Jiarui; GUO, Yingyuan; HAN, Zhenhua; YANG, Meixia et al., 2018. Encapsulating Fe₃O₄ into calcium alginate coated chitosan hydrochloride hydrogel beads for removal of Cu (II) and U (VI) from aqueous solutions. Online. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Roč. 147, s. 699-707. ISSN 01476513. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.036>. [cit. 2024-12-25].
- [140] GHAEDI, M.; NIKNAM, K.; TAHERI, K.; HOSSAINIAN, H. a SOYLAK, M., 2010. Flame atomic absorption spectrometric determination of copper, zinc and manganese after solid-phase extraction using 2,6-dichlorophenyl-3,3-bis(indolyl)methane loaded on Amberlite XAD-16. Online. *Food and Chemical Toxicology*. Roč. 48, č. 3, s. 891-897. ISSN 02786915. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.12.029>. [cit. 2025-01-16].
- [141] HAGIWARA, Kenta; INUI, Tetsuo; KOIKE, Yuya; AIZAWA, Mamoru a NAKAMURA, Toshihiro, 2015. Speciation of inorganic arsenic in drinking water by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry after in situ preconcentration with miniature solid-phase extraction disks. Online. *Talanta*. Roč. 134, s. 739-744. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.12.027>. [cit. 2024-12-25].
- [142] ZAWISZA, Beata; BARANIK, Anna; MALICKA, Ewa; TALIK, Ewa a SITKO, Rafał, 2016. Preconcentration of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Pb(II) with ethylenediamine-modified graphene oxide. Online. *Microchimica Acta*. Roč. 183, č. 1, s. 231-240. ISSN 0026-3672. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1629-y>. [cit. 2025-01-16].
- [143] PYTLAKOWSKA, Katarzyna; MATUSSEK, Marek; HACHUŁA, Barbara; PILCH, Michał; KORNAUS, Kamil et al., 2018. Graphene oxide covalently modified with 2,2'-iminodiacetic acid for preconcentration of Cr(III), Cu(II), Zn(II) and Pb(II) from water samples prior to their determination by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Online. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. Roč. 147, s. 79-86. ISSN 05848547. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.05.023>. [cit. 2025-01-16].
- [144] SUN, Jieping; LIANG, Qionglin; HAN, Qiang; ZHANG, Xiaoqiong a DING, Mingyu, 2015. One-step synthesis of magnetic graphene oxide nanocomposite and its application in magnetic solid phase extraction of heavy metal ions from biological samples.

- Online. *Talanta*. Roč. 132, s. 557-563. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.09.043>. [cit. 2025-01-16].
- [145] BILLER, Dondra V. a BRULAND, Kenneth W., 2012. Analysis of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in seawater using the Nobias-chelate PA1 resin and magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Online. *Marine Chemistry*. Roč. 130-131, s. 12-20. ISSN 03044203. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2011.12.001>. [cit. 2025-01-16].
- [146] TOPUZ, Berrin a MACIT, Mustafa, 2011. Solid phase extraction and preconcentration of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) in environmental samples on chemically modified Amberlite XAD-4 with a proper Schiff base. Online. *Environmental Monitoring and Assessment*. Roč. 173, č. 1-4, s. 709-722. ISSN 0167-6369. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1417-4>. [cit. 2025-01-16].
- [147] KOCOT, Karina a SITKO, Rafal, 2014. Trace and ultratrace determination of heavy metal ions by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using graphene as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction. Online. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. Roč. 94-95, s. 7-13. ISSN 05848547. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.02.003>. [cit. 2024-12-25].
- [148] TOKALIOĞLU, Şerife; SHAHIR, Shukria; YILMAZ, Yakup a PATAT, Şaban, 2024. Selective and fast magnetic dispersive solid phase micro-extraction of copper and lead in water and vegetables after synthesis of magnetic mesoporous carbon. Online. *Talanta*. Roč. 266. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.125002>. [cit. 2024-12-25].
- [149] ARAIN, Muhammad Balal a SOYLAK, Mustafa, 2025. Activated carbon cloth with MnCoAl layer double hydroxide nanocomposite for the separation and preconcentration of Pb(II) and Ni(II) from food samples. Online. *Food Chemistry*. Roč. 468. ISSN 03088146. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.142440>. [cit. 2024-12-29].
- [150] SANMARTÍN, Raquel; ROMERO, Vanesa; LAVILLA, Isela a BENDICHO, Carlos, 2022. Ultrasound-assisted dispersive micro-solid phase extraction of Pb(II) in water samples with in situ synthesis of magnetic Fe₃O₄-PbS nanocomposites followed by electrothermal atomic absorption spectrometry determination. Online. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. Roč. 188. ISSN 05848547. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106349>. [cit. 2024-12-25].
- [151] KHAN, Mansoor; YILMAZ, Erkan; SEVINC, Basak; SAHMETLIOĞLU, Ertugrul; SHAH, Jasmin et al., 2016. Preparation and characterization of magnetic allylamine modified graphene oxide-poly(vinyl acetate-co-divinylbenzene) nanocomposite for vortex assisted magnetic solid phase extraction of some metal ions. Online. *Talanta*. Roč. 146, s. 130-137. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.08.032>. [cit. 2025-01-16].

- [152] KOBYLINSKA, Natalia; KOSTENKO, Liudmyla; KHAINAKOV, Sergey a GARCIA-GRANDA, Santiago, 2020. Advanced core-shell EDTA-functionalized magnetite nanoparticles for rapid and efficient magnetic solid phase extraction of heavy metals from water samples prior to the multi-element determination by ICP-OES. Online. *Microchimica Acta*. Roč. 187, č. 5. ISSN 0026-3672. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04231-9>. [cit. 2024-12-25].
- [153] ALI MOHAMMADZADEH BAGHAEI, Pariya; AFSHAR MOGADDAM, Mohammad Reza; FARAJZADEH, Mir Ali; MOHEBBI, Ali a SOROURADDIN, Saeed Mohammad, 2023. Application of deep eutectic solvent functionalized cobalt ferrite nanoparticles in dispersive micro solid phase extraction of some heavy metals from aqueous samples prior to ICP-OES. Online. *Journal of Food Composition and Analysis*. Roč. 117. ISSN 08891575. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.105125>. [cit. 2024-12-25].
- [154] AHMAD, Hilal; CAI, Chaojie a LIU, Changkun, 2019. Separation and preconcentration of Pb(II) and Cd(II) from aqueous samples using hyperbranched polyethyleneimine-functionalized graphene oxide-immobilized polystyrene spherical adsorbents. Online. *Microchemical Journal*. Roč. 145, s. 833-842. ISSN 0026265X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.032>. [cit. 2025-01-16].
- [155] KHAZAELI, Sadegh; NEZAMABADI, Nadia; RABANI, Mohammad a PANAHI, Homayon Ahmad, 2013. A new functionalized resin and its application in flame atomic absorption spectrophotometric determination of trace amounts of heavy metal ions after solid phase extraction in water samples. Online. *Microchemical Journal*. Roč. 106, s. 147-153. ISSN 0026265X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.06.002>. [cit. 2025-01-16].
- [156] JAIN, Vinod K.; MANDALIA, Hiren C.; GUPTE, Hrishikesh S. a VYAS, Disha J., 2009. Azocalix[4]pyrrole Amberlite XAD-2: New polymeric chelating resins for the extraction, preconcentration and sequential separation of Cu(II), Zn(II) and Cd(II) in natural water samples. Online. *Talanta*. 2009-10-15, roč. 79, č. 5, s. 1331-1340. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.05.047>. [cit. 2025-01-16].
- [157] TOKALIOĞLU, Şerife; YILMAZ, Vedat a KARTAL, Şenol, 2009. Solid phase extraction of Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) and Mn(II) ions with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol loaded Amberlite XAD-1180. Online. *Environmental Monitoring and Assessment*. Roč. 152, č. 1-4, s. 369-377. ISSN 0167-6369. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0322-6>. [cit. 2025-01-16].
- [158] ZAWISZA, Beata; SITKO, Rafal; MALICKA, Ewa a TALIK, Ewa, 2013. Graphene oxide as a solid sorbent for the preconcentration of cobalt, nickel, copper, zinc and lead prior to determination by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Online. *Analytical Methods*. Roč. 5, č. 22. ISSN 1759-9660. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c3ay41451e>. [cit. 2025-01-16].
- [159] WOJTKOWSKA, Małgorzata a BOGACKI, Jan, 2023. Effect of natural sorbents on the stabilization of trace metals in bottom sediments. Online. *Desalination and Water*

- Treatment. Roč. 311, s. 92-99. ISSN 19443986. Dostupné z: <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.30055>. [cit. 2025-02-03].
- [160] HOKKANEN, Sanna; BHATNAGAR, Amit a SILLANPÄÄ, Mika, 2016. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. Online. *Water Research*. Roč. 91, s. 156-173. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008>. [cit. 2025-02-03].
- [161] FARUK, Omar; BLEDZKI, Andrzej K.; FINK, Hans-Peter a SAIN, Mohini, 2012. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. Online. *Progress in Polymer Science*. Roč. 37, č. 11, s. 1552-1596. ISSN 00796700. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>. [cit. 2025-02-03].
- [162] PEI, Xiaopeng; GAN, Lan; TONG, Zhaohui; GAO, Haiping; MENG, Shanyu et al., 2021. Robust cellulose-based composite adsorption membrane for heavy metal removal. Online. *Journal of Hazardous Materials*. Roč. 406. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124746>. [cit. 2025-02-03].
- [163] CHEN, Xi; HUANG, Zhi; LUO, Si-Yuan; ZONG, Min-Hua a LOU, Wen-Yong, 2021. Multi-functional magnetic hydrogels based on *Millettia speciosa* Champ residue cellulose and Chitosan: Highly efficient and reusable adsorbent for Congo red and Cu²⁺ removal. Online. *Chemical Engineering Journal*. Roč. 423. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130198>. [cit. 2025-02-03].
- [164] SUN, Junhua; HU, Riming; ZHAO, Xiuxian; LIU, Teng a BAI, Zhushuang, 2024. A novel chitosan/cellulose phosphonate composite hydrogel for ultrafast and efficient removal of Pb(II) and Cu(II) from wastewater. Online. *Carbohydrate Polymers*. Roč. 336. ISSN 01448617. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.122104>. [cit. 2025-02-03].
- [165] ANIRUDHAN, T.S.; NIMA, J. a DIVYA, P.L., 2013. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions by glycidylmethacrylate-grafted-densified cellulose with quaternary ammonium groups. Online. *Applied Surface Science*. Roč. 279, s. 441-449. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.134>. [cit. 2025-02-03].
- [166] KASIRI, Masoud B., 2019. Application of chitosan derivatives as promising adsorbents for treatment of textile wastewater. Online. *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*. S. 417-469. ISBN 9780081024911. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102491-1.00014-9>. [cit. 2025-02-03].
- [167] EDO, Great Iruoghene; NDUDI, Winifred; ALI, Ali B.M.; YOUSIF, Emad; ZAINULABDEEN, Khalid et al., 2025. Chitosan: An overview of its properties, solubility, functional technologies, food and health applications. Online. *Carbohydrate Research*. Roč. 550. ISSN 00086215. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2025.109409>. [cit. 2025-02-03].
- [168] VIDAL, R. R. L. a MORAES, J. S., 2019. Removal of organic pollutants from wastewater using chitosan: a literature review. Online. *International Journal of*

- Environmental Science and Technology. Roč. 16, č. 3, s. 1741-1754. ISSN 1735-1472. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2061-8>. [cit. 2025-02-03].
- [169] ZHANG, Yizhong; LIN, Shanchun; QIAO, Junqin; KOŁODYŃSKA, Dorota; JU, Yongming et al., 2018. Malic acid-enhanced chitosan hydrogel beads (mCHBs) for the removal of Cr(VI) and Cu(II) from aqueous solution. Online. Chemical Engineering Journal. Roč. 353, s. 225-236. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.143>. [cit. 2025-02-03].
- [170] MEDINA, Ruji P.; NADRES, Enrico T.; BALLESTEROS, Florencio C. a RODRIGUES, Debora F., 2016. Incorporation of graphene oxide into a chitosan–poly(acrylic acid) porous polymer nanocomposite for enhanced lead adsorption. Online. Environmental Science: Nano. Roč. 3, č. 3, s. 638-646. ISSN 2051-8153. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C6EN00021E>. [cit. 2025-02-03].
- [171] UPADHYAY, Utkarsh; SREEDHAR, I.; SINGH, Satyapaul A.; PATEL, Chetan M. a ANITHA, K.L., 2021. Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents. Online. Carbohydrate Polymers. Roč. 251. ISSN 01448617. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117000>. [cit. 2025-02-03].
- [172] DOGENSKI, Mirelle; NAVARRO-DÍAZ, Helmut J.; DE OLIVEIRA, J. Vladimir a FERREIRA, Sandra Regina Salvador, 2020. Properties of starch-based aerogels incorporated with agar or microcrystalline cellulose. Online. Food Hydrocolloids. Roč. 108. ISSN 0268005X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106033>. [cit. 2025-01-17].
- [173] QIAO, Dongling; LI, Hao; SHI, Wenjuan; LU, Jieyi; ZHANG, Liang et al., 2022. Increasing agar content improves the sol-gel and mechanical features of starch/agar binary system. Online. Carbohydrate Polymers. Roč. 278. ISSN 01448617. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118906>. [cit. 2025-01-17].
- [174] PIAZZA, L. a BENEDETTI, S., 2010. Investigation on the rheological properties of agar gels and their role on aroma release in agar/limonene solid emulsions. Online. Food Research International. Roč. 43, č. 1, s. 269-276. ISSN 09639969. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.09.026>. [cit. 2025-01-17].
- [175] HASHEMI, Payman; BOROUMAND, Jafar a FAT'HI, Mohammad Reza, 2004. A dual column system using agarose-based adsorbents for preconcentration and speciation of chromium in water. Online. Talanta. Roč. 64, č. 3, s. 578-583. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.03.035>. [cit. 2025-01-17].
- [176] TANTRAY, J. A., MANSOOR, S., WANI, R. F. C., & NISSA, N. U. (2023). Chapter 38 - Preparation of nutrient agar media. In Basic Life Science Methods (pp. 159–162). Academic Press.
- [177] BASSAND, C.; VERIN, J.; LAMATSCH, M.; SIEPMANN, F. a SIEPMANN, J., 2022. How agarose gels surrounding PLGA implants limit swelling and slow down drug release. Online. Journal of Controlled Release. Roč. 343, s. 255-266. ISSN 01683659. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2022.01.028>. [cit. 2025-01-17].

- [178] ZHAO, Jingkun; SUN, Ce; LI, Haiyan; DONG, Xu a ZHANG, Xiaodong, 2020. Studies on the physicochemical properties, gelling behavior and drug release performance of agar/ κ -carrageenan mixed hydrogels. Online. *International Journal of Biological Macromolecules*. Roč. 154, s. 878-887. ISSN 01418130. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.087>. [cit. 2025-01-17].
- [179] BASHA, Syed Ilias; GHOSH, Somnath; VINOTHKUMAR, K.; RAMESH, B.; KUMARI, P. Hema praksh et al., 2020. Fumaric acid incorporated Ag/agar-agar hybrid hydrogel: A multifunctional avenue to tackle wound healing. Online. *Materials Science and Engineering: C*. Roč. 111. ISSN 09284931. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110743>. [cit. 2025-01-17].
- [180] REZAEI, Mohammad; ASSADI, Yaghoob; MILANI HOSSEINI, Mohammad-Reza; AGHAEE, Elham; AHMADI, Fardin et al., 2006. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. Online. *Journal of Chromatography A*. Roč. 1116, č. 1-2, s. 1-9. ISSN 00219673. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.007>. [cit. 2024-12-25].
- [181] LA COLLA, Noelia Soledad; DOMINI, Claudia Elizabeth; MARCOVECCHIO, Jorge Eduardo a BOTTÉ, Sandra Elizabeth, 2015. Latest approaches on green chemistry preconcentration methods for trace metal determination in seawater – A review. Online. *Journal of Environmental Management*. Roč. 151, s. 44-55. ISSN 03014797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.11.030>. [cit. 2025-01-16].
- [182] KHALILI ZANJANI, Mohammad Reza; YAMINI, Yadollah; SHARIATI, Shahab a JÖNSSON, Jan Åke, 2007. A new liquid-phase microextraction method based on solidification of floating organic drop. Online. *Analytica Chimica Acta*. Roč. 585, č. 2, s. 286-293. ISSN 00032670. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.12.049>. [cit. 2024-12-25].
- [183] SAMANPONG, Naruesorn; WONGSAIPUN, Sakunna; UDNAN, Yutthapong; SIRIKULKAJORN, Anchalee; MASAWAT, Prinya et al., 2024. Natural deep eutectic based dispersive liquid-liquid microextraction and solidified floating organic drop for cadmium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry with multivariate optimization (DLLME-SFOD-NADES-ETAAS). Online. *Journal of Food Composition and Analysis*. Roč. 136. ISSN 08891575. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2024.106753>. [cit. 2024-12-25].
- [184] ANTHEMIDIS, Aristidis N. a IOANNOU, Kallirroy-Ioanna G., 2009. On-line sequential injection dispersive liquid-liquid microextraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in water samples. Online. *Talanta*. 2009-06-30, roč. 79, č. 1, s. 86-91. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.03.005>. [cit. 2025-01-16].
- [185] DE ALMEIDA, Ohana Nadine; LUZARDO, Francisco Heriberto Martinez; AMORIM, Fábio Alan Carqueija; VELASCO, Fermin Garcia a GONZÁLEZ, Luis Nieto, 2018. Use of fiberglass support in the application of dried-spot technique with dispersion liquid-liquid microextraction for the determination of Co, Cr, Cu, Ni and Pb by Energy

- Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. Online. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. Roč. 150, s. 92-98. ISSN 05848547. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.10.013>. [cit. 2025-01-16].
- [186] RANJBAR, Leila; YAMINI, Yadollah; SALEH, Abolfazl; SEIDI, Shahram a FARAJI, Mohammad, 2012. Ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction combined with ICP-OES for the determination of trace quantities of cobalt, copper, manganese, nickel and zinc in environmental water samples. Online. *Microchimica Acta*. Roč. 177, č. 1-2, s. 119-127. ISSN 0026-3672. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0757-2>. [cit. 2025-01-16].
- [187] RAZMISLEVIČIENĖ, Ina, Vilma OLŠAUSKAITĖ a Audrius PADARAUSKAS. Ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction combined with ultra performance liquid chromatography for the determination of metal ions. *Chemija*[online]. 2011, 22(4), 197-203 [cit. 2024-04-24]. Dostupné z: <http://mokslozurnalai.lmaleidykla.lt/publ/0235-7216/2011/4/197-203.pdf>
- [188] LU, Yuxi; GAO, Xuelu a CHEN, Chen-Tung Arthur, 2019. Separation and determination of colloidal trace metals in seawater by cross-flow ultrafiltration, liquid-liquid extraction and ICP-MS. Online. *Marine Chemistry*. Roč. 215. ISSN 03044203. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.103685>. [cit. 2024-12-25].
- [189] SERESHTI, Hassan; KHOJEH, Vahid a SAMADI, Soheila, 2011. Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction coupled with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry with the aid of experimental design for simultaneous determination of heavy metals in natural waters. Online. *Talanta*. 2011-01-15, roč. 83, č. 3, s. 885-890. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.10.052>. [cit. 2025-01-16].
- [190] SHEMIRANI, Farzaneh a BEHGOZIN, Seyedeh Mozghan, 2018. Combination of dispersive liquid-liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry for simultaneous preconcentration and determination of manganese and nickel in water and food samples. Online. *Journal of the Iranian Chemical Society*. Roč. 15, č. 9, s. 1907-1912. ISSN 1735-207X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s13738-018-1372-5>. [cit. 2024-12-25].
- [191] YAMINI, Yadollah; REZAEE, Mohammad; KHANCHI, Alireza; FARAJI, Mohammad a SALEH, Abolfazl, 2010. Dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating organic drop followed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry as a fast technique for the simultaneous determination of heavy metals. Online. *Journal of Chromatography A*. Roč. 1217, č. 16, s. 2358-2364. ISSN 00219673. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.046>. [cit. 2025-01-16].
- [192] KOCOT, Karina; ZAWISZA, Beata a SITKO, Rafal, 2012. Dispersive liquid-liquid microextraction using diethyldithiocarbamate as a chelating agent and the dried-spot technique for the determination of Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se and Pb by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Online. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic*

- Spectroscopy. Roč. 73, s. 79-83. ISSN 05848547. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.05.003>. [cit. 2024-12-25].
- [193] ASGHARI, Alireza, Mehri GHAZAGHI, Maryam RAJABI, Mahdi BEHZAD a Mehrorang GHAEDI. Ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography-UV detection for simultaneous preconcentration and determination of Ni, Co, Cu and Zn in water samples. *Journal of the Serbian Chemical Society*[online]. 2014, 79(1), 63-76 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.2298/JSC062212081A. ISSN 0352-5139. Dostupné z: <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0352-51391300081A>
- [194] AZOOZ, Ebaa Adnan; TUZEN, Mustafa a MORTADA, Wael I., 2023. Green microextraction approach focuses on air-assisted dispersive liquid-liquid with solidified floating organic drop for preconcentration and determination of toxic metals in water and wastewater samples. *Online. Chemical Papers. Roč. 77, č. 6, s. 3427-3438. ISSN 0366-6352. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11696-023-02714-6>. [cit. 2024-12-25].*
- [195] POURBAKHSI, Yasaman; HEIDARI, Mahmoud; YAHAEI, Elham; GHIYASI, Samira; EBRAHIMI-NAJAFABADI, Heshmatollah et al., 2021. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Followed by Solidified Floating Organic Drop for Hexavalent Chromium Determination: a Method for Occupational and Environmental Exposure Monitoring for Heavy Metals. *Online. Journal of Analytical Chemistry. Roč. 76, č. 6, s. 714-720. ISSN 1061-9348. Dostupné z: <https://doi.org/10.1134/S1061934821060083>. [cit. 2024-12-25].*
- [196] KRISTAMTINI; WIDYAYANTI, Setyorini; WIDODO, Sugeng; PUSTIKA, Arlyna Budi; PURWANINGSIH, Heni et al., 2024. Potentially toxic elements' (PTEs) spatial distribution in agricultural soils and their impact on ecological and health risks. *Online. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. Roč. 10. ISSN 26660164. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100936>. [cit. 2025-01-17].*
- [197] THAKUR, Diksha; DUBEY, Neeti Prakash a SINGH, Rajvinder, 2024. A Review on Spike and Recovery Method in Analytical Method Development and Validation. *Online. Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2024-10-02, roč. 54, č. 7, s. 2053-2071. ISSN 1040-8347. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/10408347.2022.2152275>. [cit. 2025-01-17].*
- [198] XU, Jun; ZHU, Ling-Ying; SHEN, Hong; ZHANG, Hong-Mei; JIA, Xiao-Bin et al., 2012. A critical view on spike recovery for accuracy evaluation of analytical method for medicinal herbs. *Online. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. Roč. 62, s. 210-215. ISSN 07317085. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2011.12.034>. [cit. 2025-01-17].*
- [199] MARGUÍ, E.; QUERALT, I. a DE ALMEIDA, E., 2022. X-ray fluorescence spectrometry for environmental analysis: Basic principles, instrumentation, applications and recent trends. *Online. Chemosphere. Roč. 303. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135006>. [cit. 2025-01-17].*

- [200] SINGH, Ashok K., 2016. Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles. Online. Engineered Nanoparticles. S. 125-170. ISBN 9780128014066. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801406-6.00004-2>. [cit. 2025-01-17].
- [201] OLESIK, J.W., 2014. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometers. Online. Treatise on Geochemistry. S. 309-336. ISBN 9780080983004. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01426-1>. [cit. 2025-01-17].
- [202] NĚMCOVÁ, I., L. ČERMÁKOVÁ a P. RYCHLOVSKÝ. Spektrometrické analytické metody I. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0776-X.
- [203] SÝKORA, J. Využití iontoměničů pro prekoncentraci platinových kovů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 88 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
- [204] ŠTÁDLEROVÁ, Barbora; SAGAPOVA, Linda a MUSIL, Stanislav, 2023. Chemical vapour generation assisted by Cr 3 /KCN coupled to atomic fluorescence spectrometry for ultrasensitive determination of cadmium in water and rice samples. Online. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2023-06-07, roč. 38, č. 6, s. 1213-1223. ISSN 0267-9477. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D3JA00083D>. [cit. 2025-01-17].
- [205] BACON, Jeffrey R.; BUTLER, Owen T.; CAIRNS, Warren R. L.; CAVOURA, Olga; COOK, Jennifer M. et al., 2024. Atomic spectrometry update – a review of advances in environmental analysis. Online. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2024-01-03, roč. 39, č. 1, s. 11-65. ISSN 0267-9477. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D3JA90044D>. [cit. 2025-01-17].
- [206] CHEN, Luodan; LIN, Qinling; YUAN, Dongxing a GONG, Zhenbin, 2023. Simultaneous Measurement of Trace Levels of Hg, As, Sb, and Bi in Coastal Seawater with a Multichannel Chemical Vapor Generation Atomic Fluorescence Spectrometer. Online. Analytical Chemistry. 2023-10-24, roč. 95, č. 42, s. 15621-15627. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c02755>. [cit. 2025-01-17].
- [207] CAIRNS, Warren R. L.; BUTLER, Owen T.; CAVOURA, Olga; DAVIDSON, Christine M.; TODOLÍ-TORRÓ, José-Luis et al., 2025. Atomic spectrometry update – a review of advances in environmental analysis. Online. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2025-01-02, roč. 40, č. 1, s. 11-69. ISSN 0267-9477. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D4JA90056A>. [cit. 2025-01-17].
- [208] MARGUÍ, E.; ZAWISZA, B. a SITKO, R., 2014. Trace and ultratrace analysis of liquid samples by X-ray fluorescence spectrometry. Online. TrAC Trends in Analytical Chemistry. Roč. 53, s. 73-83. ISSN 01659936. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.09.009>. [cit. 2025-01-17].
- [209] FRAHM, Ellery; MONNIER, Gilliane F.; JELINSKI, Nicolas A.; FLEMING, Edward P.; BARBER, Brian L. et al., 2016. Chemical soil surveys at the Bremer Site (Dakota county, Minnesota, USA): Measuring phosphorous content of sediment by portable XRF and ICP-OES. Online. Journal of Archaeological Science. Roč. 75, s. 115-138.

- ISSN 03054403. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jas.2016.10.004>. [cit. 2025-01-17].
- [210] COHEN, David R.; COHEN, Emma J.; GRAHAM, Ian T.; SOARES, Georgia G.; HAND, Suzanne J. et al., 2017. Geochemical exploration for vertebrate fossils using field portable XRF. Online. *Journal of Geochemical Exploration*. Roč. 181, s. 1-9. ISSN 03756742. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.06.012>. [cit. 2025-01-17].
- [211] SINNESAEEL, Matthias; DE WINTER, Niels J.; SNOECK, Christophe; MONTANARI, Alessandro a CLAEYS, Philippe, 2018. An integrated pelagic carbonate multi-proxy study using portable X-ray fluorescence (pXRF): Maastrichtian strata from the Bottaccione Gorge, Gubbio, Italy. Online. *Cretaceous Research*. Roč. 91, s. 20-32. ISSN 01956671. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2018.04.010>. [cit. 2025-01-17].
- [212] DA SILVA, A.C.; TRIANTAFYLLOU, A. a DELMELLE, N., 2023. Portable x-ray fluorescence calibrations: Workflow and guidelines for optimizing the analysis of geological samples. Online. *Chemical Geology*. Roč. 623. ISSN 00092541. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121395>. [cit. 2025-01-17].
- [213] ČERNOHORSKÝ, Tomáš. Rentgenfluorescenční analýza. In: *RMI analytical & testing instruments*. Lázně Bohdaneč, 2018 [cit. 2019-04-14].
- [214] BAS Rudice. Ruční ED-XRF spektrometr DELTA: Uživatelský manuál [online]. In Rudice, [cit. 2019-04-14].
- [215] ČÁSLAVSKÝ, Josef. Instrumentální a strukturní analýza: přednáška – rentgenová spektrometrie. In: *VUT fakulta chemická: e-learning* [online]. Brno, 2016 [cit. 2019-04-14].
- [216] KRAMAR, U., 2017. X-Ray Fluorescence Spectrometers. Online. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. S. 695-706. ISBN 9780128032244. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.05068-X>. [cit. 2025-02-02].
- [217] POTTS, P.J., 2005. X-RAY FLUORESCENCE AND EMISSION | Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence. Online. *Encyclopedia of Analytical Science*. S. 419-429. ISBN 9780123693976. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00674-9>. [cit. 2025-02-02].
- [218] SBÍRKA INTERNICH AKTŮ ŘÍZENÍ GENERÁLNÍHO ŘEDITELE HASIČSKÉHO ZÁCHRANNÉHO SBORU ČESKÉ REPUBLIKY: SIAŘ GŘ č. 49/2016: Pokyn generálního ředitele Hasičského záchranného sboru ČR ze dne 29.11.2016, kterým se stanoví působnost a úkoly chemických laboratoří Hasičského záchranného sboru České republiky, 2016. S. 1-8
- [219] SBÍRKA INTERNICH AKTŮ ŘÍZENÍ GENERÁLNÍHO ŘEDITELE HASIČSKÉHO ZÁCHRANNÉHO SBORU ČESKÉ REPUBLIKY: SIAŘ GŘ č. 6/2017: Pokyn generálního ředitele Hasičského záchranného sboru ČR ze dne 31.1.2017, kterým se vydává Řád chemické služby Hasičského záchranného sboru České republiky, 2017. S. 1-84.

- [220] ČSN ISO 8466-1 (757031), Kvalita vod – Kalibrace a hodnocení analytických metod – Část 1: Lineární kalibrační funkce, 2023.
- [221] KONIECZKA, P., 2012. Validation and Regulatory Issues for Sample Preparation. Online. Comprehensive Sampling and Sample Preparation. Č. 2, s. 699-711. ISBN 9780123813749. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00064-8>. [cit. 2025-01-17].
- [222] MOCÁK, Jan; BOND, A. M.; MITCHELL, S. a SCOLLARY, G., 1997. A statistical overview of standard (iupac and acs) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltammetric and stripping techniques (Technical Report). Online. Pure and Applied Chemistry. Roč. 69, č. 2, s. 297-328. [cit. 2025-01-17].
- [223] MARGUÍ, Eva; FONTÀS, Clàudia; HIDALGO, Manuela a QUERALT, Ignacio, 2008. Improved instrumental sensitivity for Cd determination in aqueous solutions using Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, Rh-target tube instrumentation. Online. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. Roč. 63, č. 11, s. 1329-1332. ISSN 05848547. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.08.002>. [cit. 2025-01-17].
- [224] MELQUIADES, F; PARREIRA, P; YABE, M; CORAZZA, M; FUNFAS, R et al., 2007. Factorial design for Fe, Cu, Zn, Se and Pb preconcentration optimization with APDC and analysis with a portable X-ray fluorescence system. Online. Talanta. 2007-08-15, roč. 73, č. 1, s. 121-126. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.03.004>. [cit. 2025-01-17].
- [225] ČSN ISO 13528:2023 (010248), Statistické metody používané při zkoušení způsobilosti mezilaboratorním porovnáváním, 2023.
- [226] ČSN EN ISO/IEC 17043:2023 (015264), Posuzování shody – Obecné požadavky na kompetenci poskytovatelů zkoušení způsobilosti, 2023.
- [227] HEIDEN, E. S.; GORE, D. B. a STARK, S. C., 2010. Transportable EDXRF analysis of environmental water samples using Amberlite IRC748 ion-exchange preconcentration. Online. X-Ray Spectrometry. Roč. 39, č. 3, s. 176-183. ISSN 0049-8246. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/xrs.1244>. [cit. 2025-01-17].
- [228] RATHOD, T.D.; TIWARI, M.; MAITY, S.; SAHU, S.K. a PANDIT, G.G., 2018. Multi-element detection in sea water using preconcentration procedure and EDXRF technique. Online. Applied Radiation and Isotopes. Roč. 135, s. 57-60. ISSN 09698043. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.01.014>. [cit. 2025-01-17].
- [229] Application sheet: Alpha Series™ portable XRF technology for analysis of arsenic and lead in soil., 2005. Online. Innov-X Systems.
- [230] SÝKORA, Jiří a KOMENDOVÁ, Renata, 2024. Field determination of trace concentrations of hazardous metals in waters by portable EDXRF. Online. Environmental Monitoring and Assessment. Roč. 196, č. 12, s. 1-19. ISSN

- 0167-6369. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10661-024-13412-5>. [cit. 2025-02-11].
- [231] YAMINI, Yadollah a SAFARI, Meysam, 2018. Modified magnetic nanoparticles with catechol as a selective sorbent for magnetic solid phase extraction of ultra-trace amounts of heavy metals in water and fruit samples followed by flow injection ICP-OES. Online. *Microchemical Journal*. Roč. 143, s. 503-511. ISSN 0026265X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.08.018>. [cit. 2025-01-17].
- [232] RAMUTSHATSHA-MAKHWEDZHA, Denga; MBAYA, Richard; MAVHUNGU, Mapula Lucey a NOMNGONGO, Philiswa N., 2022. Ultrasonic assisted dispersive-solid phase extraction for preconcentration of trace metals in wastewater samples. Online. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Roč. 10, č. 5. ISSN 22133437. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108187>. [cit. 2025-01-17].
- [233] ZERGUI, Anissa; ALEDEH, Muhammad a HAMAD, Salah, 2022. Metallic profile of Zamzam water: Determination of minerals, metals and metalloids by ICP-MS. Online. *Journal of Trace Elements and Minerals*. Roč. 2. ISSN 27730506. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jtemin.2022.100031>. [cit. 2025-01-17].
- [234] NAKANO, Kazuhiko; OKUBO, Kenta a TSUJI, Kouichi, 2009. Preconcentration of environmental waters by agar for XRF analysis. Online. *Powder Diffraction*. Roč. 24, č. 2, s. 135-139. ISSN 0885-7156. Dostupné z: <https://doi.org/10.1154/1.3132596>. [cit. 2025-01-17].
- [235] BOERIS, Paola S.; LIFFOURRENA, Andrés S. a LUCCHESI, Gloria I., 2018. Aluminum biosorption using non-viable biomass of *Pseudomonas putida* immobilized in agar-agar: Performance in batch and in fixed-bed column. Online. Roč. 11, s. 105-115. ISSN 23521864. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.003>. [cit. 2025-01-17].
- [236] KUMP, P., NECEMER, M., & KUPNIC, P. (2005). Development of the quantification procedures for in situ XRF analysis. In *in situ applications of X-ray fluorescence techniques*. IAEA-TECDOC-1456, 217-229.
- [237] EL MORABET, Rachida; BARHAZI, Larbi; BOUHAFI, Soufiane; DAHIM, Mohammed Abdullah; KHAN, Roohul Abad et al., 2024. Water quality, heavy metal contamination and health risk assessment of surface water bodies of Mohammedia prefecture, Morocco. Online. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*. Roč. 6, s. 33-41. ISSN 25901826. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2023.12.002>. [cit. 2025-01-17].
- [238] LE, Thang Viet a NGUYEN, Binh Thanh, 2024. Heavy metal pollution in surface water bodies in provincial Khanh Hoa, Vietnam: Pollution and human health risk assessment, source quantification, and implications for sustainable management and development. Online. *Environmental Pollution*. Roč. 343. ISSN 02697491. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.123216>. [cit. 2025-01-17].

- [239] LENORMAND, Éloïse; KUSTNER, Coralie; COMBROUX, Isabelle; BOIS, Paul a WANKO, Adrien, 2022. Diagnosing trace metals contamination in ageing stormwater constructed wetlands by portable X-ray Fluorescence Analyzer (pXRF). Online. *Science of The Total Environment*. Roč. 844. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157097>. [cit. 2025-01-17].
- [240] MELQUIADES, F.L.; PARREIRA, P.S.; APPOLONI, C.R.; SILVA, W.D. a LOPES, F., 2011. Quantification of metals in river water using a portable EDXRFsystem. Online. *Applied Radiation and Isotopes*. Roč. 69, č. 2, s. 327-333. ISSN 09698043. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.09.021>. [cit. 2025-01-17].
- [241] ZACHÁRY, Dóra; JORDAN, Gyozo; VÖLGYESI, Péter; BARTHA, András a SZABÓ, Csaba, 2015. Urban geochemical mapping for spatial risk assessment of multisource potentially toxic elements — A case study in the city of Ajka, Hungary. Online. *Journal of Geochemical Exploration*. Roč. 158, s. 186-200. ISSN 03756742. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.07.015>. [cit. 2025-01-17].
- [242] KOZELKA, Petr a HOMOLA, Miroslav, 2024. V Brně hořelo velké bateriové úložiště. Online. *Novinky.cz*. Dostupné z: <https://www.novinky.cz/clanek/krimi-v-brne-horelo-velke-bateriove-uloziste-40476889>. [cit. 2025-01-17].
- [243] IVÁNEK, Lukáš, 2023. Požár fotovoltaiky v Brně: problém s baterií způsobil škodu za tři sta tisíc. Online. *Brněnský deník.cz*. Dostupné z: <https://brnensky.denik.cz/pozary/brno-slatina-pivodova-ulice-pozar-hasici-baterie-fotovoltaika.html>. [cit. 2025-01-17].
- [244] VRLÁK, Marek, 2023. Předběžná škoda po červnovém požáru ve Žďánicích je 300 milionů korun. Online. *ČT24*. Dostupné z: <https://ct24.ceskatelevize.cz/clanek/regiony/predbezna-skoda-po-cervnovem-pozaru-ve-zdanicich-je-300-milionu-korun-4023>. [cit. 2025-01-17].
- [245] HELD, Marcel; TUCHSCHMID, Martin; ZENNEGG, Markus; FIGI, Renato; SCHREINER, Claudia et al., 2022. Thermal runaway and fire of electric vehicle lithium-ion battery and contamination of infrastructure facility. Online. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Roč. 165. ISSN 13640321. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112474>. [cit. 2025-01-17].
- [246] HU, Ziming; YU, Biying; DAIGO, Ichiro; TAN, Jinxiao; SUN, Feihu et al., 2024. Circular economy strategies for mitigating metals shortages in electric vehicle batteries under China's carbon-neutral target. Online. *Journal of Environmental Management*. Roč. 352. ISSN 03014797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120079>. [cit. 2025-01-17].

11 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: procentuální vyjádření emisí Cr do vod v EU dle typu průmyslu [56].....	13
Obr. 2: princip CPE upraveno [dle 89; 90]	21
Obr. 3: neiontogenní surfaktant Triton X-114 [94].....	22
Obr. 4: strukturální vzorec 4',4''(5'')-di-tert-butylidicyclohexano-18-crown-6 [89]	22
Obr. 5: vliv pH na extrakci [93]	23
Obr. 6: vliv pH na návratnost kovu [105]	25
Obr. 7: vzorec koprecipitačního činidla ICOTPA [109].....	26
Obr. 8: vliv nárůstu poměru As:Fe na odstranění As ze vzorku vody [112].....	27
Obr. 9: rozdělení techniky SPE [dle 128]	32
Obr. 10: různé modifikace SPE, dle databáze Scopus [135].....	33
Obr. 11: sorbenty použité k prekoncentraci metodou SPE, dle databáze Scopus [135]	33
Obr. 12: pryskyřice Nobias-chelate PA1 [145].....	35
Obr. 13: syntéza a chemická struktura pryskyřice Amberlite XAD-4 po modifikaci [146]	35
Obr. 14: vliv pH na výtěžnost pro jednotlivé kovy, při různém složení [147].....	36
Obr. 15: vývoj počtu publikací s využitím přírodních sorbentů [135].....	40
Obr. 16: vzorec celulózy	41
Obr. 17: vzorec chitosanu.....	41
Obr. 18: vzorce – a) agaróza; b) agaropektin	42
Obr. 19: princip DLLME	43
Obr. 20: princip techniky SFOD-DLLME [183]	44
Obr. 21: UPLC separace kov–APDC komplexů s UV detekcí při 256 nm [187].....	45
Obr. 22: počet článků ročně publikovaných s využitím techniky XRF v environmentální analýze [135; 199]	48
Obr. 23: procentuální příspěvky článků publikovaných o problematice environmentální analýzy při použití různých analytických technik [139;199]	49
Obr. 24: uspořádání ve WDXRF [dle 208]	51
Obr. 25: uspořádání v EDXRF [dle 208]	52
Obr. 26: uspořádání u TXRF [dle 208]	52
Obr. 27: excitace; a – primární; b – sekundární [dle 215].....	53
Obr. 28: způsoby zaplňování vzniklých vakancí [dle 215].....	53
Obr. 29: ukázka spektra vyzářeného z rentgenky [216].....	55
Obr. 30: rentgenka s bočním okénkem [215].....	56
Obr. 31: rentgenka s čelním výstupem [217]	56
Obr. 32: mobilní chemická laboratoř HZS ČR	58
Obr. 33: přenosný rentgenofluorescenční analyzátor (pXRF) Delta Professional X.....	61
Obr. 34: XRF spektrum ukazuje překryv hlavních linií arsenu a olova.....	63
Obr. 35: pracovní postup prekoncentrace [230].....	65
Obr. 36: typy kyvet; vlevo oboustranně otevřená XRF kyveta a vpravo jednostranně otevřená XRF kyveta	66
Obr. 37: interiér výjezdové laboratoře při provádění prekoncentračního postupu	68
Obr. 38: instrumentace pro techniku generování hydridů na FAAS.....	69
Obr. 39: konstrukce akumulčního bateriového uložení po požáru	70
Obr. 40: bateriové uložení po požáru – zalité vodou.....	71
Obr. 41: kalibrační křivka EDXRF pro arsen před (modrá) a po recalibraci (zelená).....	73
Obr. 42: test zakřivení pro stanovení arsenu technikou EDXRF	73
Obr. 43: kalibrační křivka EDXRF pro kadmium před (modrá) a po recalibraci (zelená)	74
Obr. 44: test zakřivení pro stanovení kadmia technikou EDXRF	74
Obr. 45: kalibrační křivka EDXRF pro chrom před (modrá) a po recalibraci (zelená).....	75
Obr. 46: test zakřivení pro stanovení chromu technikou EDXRF	75


Obr. 47: kalibrační křivka EDXRF pro měď před (modrá) a po recalibraci (zelená).....	76
Obr. 48: test zakřivení pro stanovení mědi technikou EDXRF.....	76
Obr. 49: kalibrační křivka EDXRF pro nikl před (modrá) a po recalibraci (zelená).....	77
Obr. 50: test zakřivení pro stanovení niklu technikou EDXRF	77
Obr. 51: kalibrační křivka EDXRF pro olovo před (modrá) a po recalibraci (zelená)	78
Obr. 52: test zakřivení pro stanovení olova technikou EDXRF.....	78
Obr. 53: kalibrační křivka EDXRF pro zinek před (modrá) a po recalibraci (zelená)	79
Obr. 54: test zakřivení pro stanovení zinku technikou EDXRF.....	79
Obr. 55: FTIR spektrum materiálu XRF kyvety	81
Obr. 56: agar před a po provedení prekoncentrace	82
Obr. 57: výtěžnost kovů v závislosti na množství agarového prášku	82
Obr. 58: vliv pH na prekoncentrační faktor pro arsen.....	83
Obr. 59: vliv pH na prekoncentrační faktor pro kadmium.....	84
Obr. 60: vliv pH na prekoncentrační faktor pro chrom.....	84
Obr. 61: vliv pH na prekoncentrační faktor pro měď.....	85
Obr. 62: vliv pH na prekoncentrační faktor pro nikl.....	85
Obr. 63: vliv pH na prekoncentrační faktor pro olovo	86
Obr. 64: vliv pH na prekoncentrační faktor pro zinek	86
Obr. 65: XRF spektrum z měření prekoncentračních faktorů před a po prekoncentrací [230]	87
Obr. 66: vzájemné ovlivňování arsenu v přítomnosti ostatních PTE.....	89
Obr. 67: vzájemné ovlivňování kadmia v přítomnosti ostatních PTE	90
Obr. 68: vzájemné ovlivňování chromu v přítomnosti ostatních PTE.....	90
Obr. 69: vzájemné ovlivňování mědi v přítomnosti ostatních PTE	91
Obr. 70: vzájemné ovlivňování niklu v přítomnosti ostatních PTE	91
Obr. 71: vzájemné ovlivňování olova v přítomnosti ostatních PTE	92
Obr. 72: vzájemné ovlivňování zinku v přítomnosti ostatních PTE	92
Obr. 73: XRF spektrum kovů v přítomnosti kyseliny dusičné.....	93
Obr. 74: XRF spektrum kovů v přítomnosti kyseliny chlorovodíkové.....	94
Obr. 75: XRF spektrum kovů v přítomnosti lučavky královské (HCl:HNO ₃ 3:1).....	94
Obr. 76: XRF spektrum po provedení prekoncentrační techniky s CRM [230]	96

12 SEZNAM TABULEK

Tab. 1: koncentrace arsenu v půdách	10
Tab. 2: koncentrace arsenu ve vodách	11
Tab. 3: koncentrace kadmia v půdách	12
Tab. 4: koncentrace kadmia ve vodách	12
Tab. 5: koncentrace chromu v půdách	14
Tab. 6: koncentrace chromu ve vodách	14
Tab. 7: koncentrace mědi v půdách	15
Tab. 8: koncentrace mědi ve vodách	16
Tab. 9: koncentrace niklu v půdách	17
Tab. 10: koncentrace niklu ve vodách	17
Tab. 11: koncentrace olova v půdách	18
Tab. 12: koncentrace olova ve vodách	19
Tab. 13: koncentrace zinku v půdách	20
Tab. 14: koncentrace zinku ve vodách	20
Tab. 15: výčet vybraných prací s využitím techniky CPE	24
Tab. 16: výčet vybraných prací, ve kterých byla použita koprecipitace při stanovení PTE	29
Tab. 17: adsorpční kapacita vybraných adsorbentů	31
Tab. 18: výběr prací zabývající se prekoncentrační technikou SPE ke stanovení PTE	37
Tab. 19: výčet vybraných prací, ve kterých byla použita metoda LLE pro stanovení PTE	46
Tab. 20: aplikační rozsah rentgenky, dle materiálu anody [216]	55
Tab. 21: typy používaných radionuklidů [213; 216]	57
Tab. 22: energie hlavních linií K a L jednotlivých prvků	62
Tab. 23: nastavení FAAS pro jednotlivé prvky	69
Tab. 24: stanovené hodnoty faktorů a offsetů	72
Tab. 25: stanovené LOD a LOQ pXRF před a po recalibraci	80
Tab. 26: hodnoty prekoncentračních faktorů pro jednotlivé PTE	88
Tab. 27: LOD a LOQ agar-pXRF prekoncentrační metody	89
Tab. 28: výsledky porovnání s certifikovaným referenčním materiálem	95
Tab. 29: výsledky verifikace v terénu a jejich ověření v laboratoři na FAAS	97
Tab. 30: koncentrace PTE stanovené v reálných vzorcích odpadních vod	99
Tab. 31: limity pro sledované PTE dle Vyhlášky č. 252/2004 Sb. [72]	100

13 PŘÍLOHY

13.1 Příloha č. 1



Supelco.

www.sigmaaldrich.com

Certificate of Analysis – Certipur® Reference Material

Producer:	Merck KGaA, Frankfurter Str. 250, 64293 Darmstadt, Germany
Description of RM:	ICP multi-element standard solution X
Ord. No.:	1.09493.0100
Lot No.:	HC28260593
Composition:	23 elements in HNO ₃ Suprapur® 6%
Density:	The density of the standard solution is 1.0152 g/cm ³ at 20°C.
Method of Analysis:	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).
Traceability:	This reference material has been measured applying high precision ICP-OES and is traceable to the corresponding NIST SRM® as mentioned on page 2. <i>NIST: National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA.</i>
Storage:	Store at +15°C to +25°C tightly closed in the original container.
Application and correct use:	This reference material is intended for use as verification solution for surface water testing for atomic absorption spectrometry, spectrophotometry and other analytical techniques. Shake well before use and never pipet directly from the original container.
Date of release:	2022/06/30
Minimum shelf life:	2025/03/31
Certificate Version:	3 issued on 2022/11/22

Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany, Tel. +49(0)6151 72-2440
EMD Millipore Corporation, 400 Summit Drive, Burlington MA 01803, USA, Tel. +1-978-715-4321
Sigma-Aldrich Canada Co. or Millipore (Canada) Ltd. 2149 Winston Park, Dr. Oakville,
Ontario, L6H 6J8, Phone: +1 800-565-1400

Certificate Page 1 of 2

Certificate version 01



Mass concentration (w/v) ± expanded measurement uncertainty

1.09493.0100		HC28260593		
Element	Analysed value µg/l	Uncertainty µg/l	Traceable to SRM®	Batch Code
As	50	± 10	SRM 3103a	100818
B	146	± 25	SRM 3107	190605
Ba	59	± 10	SRM 3104a	140909
Be	19	± 10	SRM 3105a	090514
Bi	10	± 5	SRM 3106	180815
Ca	35363	± 1200	SRM 3109a	130213
Cd	19	± 10	SRM 3108	130116
Co	24	± 10	SRM 3113	190360
Cr	19	± 10	SRM 3112a	170630
Cu	21	± 10	SRM 3114	120618
Fe	97	± 20	SRM 3126a	140812
K	3335	± 500	SRM 3141a	140813
Mg	15340	± 800	SRM 3131a	140110
Mn	30	± 10	SRM 3132	050429
Mo	99	± 20	SRM 3134	130418
Na	8194	± 500	SRM 3152a	200413
Ni	50	± 10	SRM 3136	120619
Pb	25	± 10	SRM 3128	101026
Se	10	± 5	SRM 3149	100901
Sr	117	± 20	SRM 3153a	990906
Tl	9	± 5	SRM 3158	151215
V	48	± 10	SRM 3165	160906
Zn	72	± 10	SRM 3168a	120629

The expanded measurement uncertainty U is calculated as $U = k \cdot u_{\text{characterisation}}$, where $k = 2$ is the coverage factor for a 95% coverage probability and $u_{\text{characterisation}}$ is the combined measurement uncertainty in accordance to DIN EN ISO/IEC 17025.

RM released by Approving Officer
or delegate of Quality Control

A. Yildirim

Dipl.-Ing. Ayfer Yildirim
Responsible Laboratory Manager

Certificate version

01	2022/06/30	Initial version
02	2022/08/04	unit correction
03	2022/11/22	correction of value and uncertainty

The vibrant M, Supelco, Suprapur and Sigma-Aldrich are trademarks of Merck KGaA, Darmstadt, Germany or its affiliates. Detailed information on trademarks is available via publicly accessible resources. © 2022 Merck KGaA, Darmstadt, Germany and/or its affiliates. All Rights Reserved.

The life science business of Merck KGaA, Darmstadt, Germany operates as MilliporeSigma in the U.S. and Canada.

Certificate Page 2 of 2

Certificate version 01



13.2 Příloha č. 2

VYHODNOCENÍ ZKOUŠENÍ ZPŮSOBILOSTI CHEMICKÝCH LABORATOŘÍ HZS KRAJŮ MVGRH/01/2023

Laboratoř: Pracoviště Laboratoř HZS Jihomoravského kraje Tišnov (C 666)

Vzorek č.	Ukazatel, jednotka	Metoda	Výsledek	Vztažná hodnota	Relativní chyba [%]	z-skóre
1	pH, -	Potenciometrie	3,99	4,01	- 0,5	- 0,4
2	k ₂₅ , mS/m	Konduktometrie	110,2	101,5	+ 8,6	+ 4,3
3	NEL, mg/l	FTIR spektrometrie	0,74	1,24	- 40,3	- 3,1
4	Al, µg/l	Fotometrie Macherey-Nagel	400	406	- 1,5	- 0,1
4	As, µg/l	ED-XRF	88,2	78,4	+ 12,5	+ 1,3
4	Cc, µg/l	AAS	21,7	20,8	+ 4,3	+ 0,4
4	Cr, µg/l	AAS	95,2	80,8	+ 17,8	+ 1,8
4		ED-XRF	90,7	80,8	+ 12,3	+ 1,2
4	Cu, µg/l	AAS	81,8	80,0	+ 2,3	+ 0,2
4		ED-XRF	90,3	80,0	+ 12,9	+ 1,3
4	Ni, µg/l	AAS	87,4	82,4	+ 6,1	+ 0,6
4		ED-XRF	83,7	82,4	+ 1,6	+ 0,2
4	Pb, µg/l	AAS	81,0	79,2	+ 2,3	+ 0,2
4		ED-XRF	87,7	79,2	+ 10,7	+ 1,1
4	Zn, µg/l	AAS	96,2	82,4	+ 4,6	+ 0,5
4		ED-XRF	81,8	82,4	- 0,7	- 0,1
5	Ca, mg/l	Fotometrie HACH DR 6000	55,1	50,0	+ 10,2	+ 1,4
5		Fotometrie Macherey-Nagel	47,5	50,0	- 5,0	- 0,7
5	Mg, mg/l	Fotometrie HACH DR 6000	9,0	12,5	- 28,0	- 3,7
5		Fotometrie Macherey-Nagel	12,3	12,5	- 1,6	- 0,2
5	Suma Ca+Mg, mmol/l	Fotometrie HACH DR 6000	1,76	1,76	0	0
5		Fotometrie Macherey-Nagel	1,70	1,76	- 3,4	- 0,5
6	Cl ⁻ , mg/l	Fotometrie HACH DR 6000	52,2	50,0	+ 4,4	+ 0,6
6		Fotometrie Macherey-Nagel	50,0	50,0	0	0
6	SO ₄ ²⁻ , mg/l	Fotometrie HACH DR 6000	66,8	75,0	- 10,9	- 1,5
6		Fotometrie Macherey-Nagel	75,0	75,0	0	0
6	PO ₄ ³⁻ , mg/l	Fotometrie HACH DR 6000	2,55	2,50	+ 2,0	+ 0,3
6		Fotometrie Macherey-Nagel	2,58	2,50	+ 3,2	+ 0,4
7	NO ₃ ⁻ , mg/l	Fotometrie HACH DR 6000	10,50	10,00	+ 5,0	+ 0,7
7		Fotometrie Macherey-Nagel	10,55	10,00	+ 5,5	+ 0,7
7	NH ₄ ⁺ , mg/l	Fotometrie HACH DR 6000	3,06	2,91	+ 5,2	+ 0,7

interpretace výsledků podle hodnot z-skóre v souladu s ČSN EN ISO/IEC 17043:

- $|z| \leq 2,0$: vyhovující výsledek
 $2,0 < |z| < 3,0$: varovný výsledek
 $|z| \geq 3,0$: nevyhovující výsledek

Identifikace kontaminantu vody

Vzorek č.	Předloženo	Identifikováno	Metoda
3	Motorový olej minerální SAE 15W-40 (Aral)	Převodový olej	GC/MS

Vyhodnocení ZZ provedl: Ing. Michal Setnička, Ph.D., MV – GR HZS ČR, Institut ochrany obyvatelstva, Oddělení podpory ochrany obyvatelstva – činnost protiradiačních opatření



13.3 Příloha č. 3

vyhodnocení zkoušení způsobilosti chemických laboratoří HZS KRAJŮ MVGRH/01/2024

Laboratoř: Pracoviště Laboratoř HZS Jihomoravského kraje Tišnov (C 666)

Vzorek č.	Ukazatel, jednotka	Metoda	Výsledek	Vztažná hodnota	Relativní chyba [%]	z-skóre
1	pH, -	Potencimetrie	7,01	6,98	+ 0,4	+ 0,6
2	k _{2s} , mS/m	Konduktometrie	139,2	141,3	- 1,5	- 0,7
3	NEL, mg/l	FTIR spektrometrie	0,95	1,18	- 19,5	- 1,5
4	Al, µg/l	Fotometrie Macherey-Nagel	610	100,0	+ 510	-
4	As, µg/l	ED-XRF	1033	1000	+ 3,3	+ 0,3
4	Cd, µg/l	AAS	96,4	100,0	- 3,6	- 0,4
4	Cd, µg/l	ED-XRF	96,2	100,0	- 3,8	- 0,4
4	Cr, µg/l	AAS	103,1	100,0	+ 3,1	+ 0,3
4	Cr, µg/l	ED-XRF	110,4	100,0	+ 10,4	+ 1,0
4	Cu, µg/l	Fotometrie Macherey-Nagel	110,0	100,0	+ 10,0	+ 1,0
4	Cu, µg/l	AAS	103,1	100,0	+ 3,1	+ 0,3
4	Cu, µg/l	ED-XRF	96,6	100,0	- 3,4	- 0,3
4	Fe, µg/l	Fotometrie Macherey-Nagel	1085	1000	+ 8,5	+ 0,9
4	Ni, µg/l	AAS	108,1	100,0	+ 8,1	+ 0,8
4	Ni, µg/l	ED-XRF	99,2	100,0	- 0,8	- 0,1
4	Pb, µg/l	AAS	112,6	100,0	+ 12,6	+ 1,3
4	Pb, µg/l	ED-XRF	105,3	100,0	+ 5,3	+ 0,5
4	Zn, µg/l	Fotometrie Macherey-Nagel	1040	1000	+ 4,0	+ 0,4
4	Zn, µg/l	AAS	982	1000	- 1,8	- 0,2
4	Zn, µg/l	ED-XRF	995	1000	- 0,5	- 0,1
5	Ca, mg/l	Fotometrie HACH DR 6000	48,5	37,5	+ 29,3	+ 2,9
5	Ca, mg/l	Fotometrie Macherey-Nagel	40,0	37,5	+ 6,7	+ 0,7
5	Mg, mg/l	Fotometrie HACH DR 6000	7,0	10,0	- 30,0	- 3,0
5	Mg, mg/l	Fotometrie Macherey-Nagel	8,3	10,0	- 17,0	- 1,7
5	Suma Ca+Mg, mmol/l	Fotometrie HACH DR 6000	1,50	1,35	+ 11,1	+ 1,1
5	Suma Ca+Mg, mmol/l	Fotometrie Macherey-Nagel	1,40	1,35	+ 3,7	+ 0,4
6	NH ₄ ⁺ , mg/l	Fotometrie HACH DR 6000	0,97	1,03	- 5,8	- 0,8
6	NH ₄ ⁺ , mg/l	Fotometrie Macherey-Nagel	1,05	1,03	+ 1,9	+ 0,3
6	PO ₄ ³⁻ , mg/l	Fotometrie HACH DR 6000	2,53	2,46	+ 2,8	+ 0,4
6	PO ₄ ³⁻ , mg/l	Fotometrie Macherey-Nagel	2,61	2,46	+ 6,1	+ 0,8
6	F, mg/l	-	-	1,00	-	-
7	NO ₃ ⁻ , mg/l	Fotometrie HACH DR 6000	< 0,1	< 1,0	-	-
7	NO ₃ ⁻ , mg/l	Fotometrie Macherey-Nagel	< 2,0	< 1,0	-	-
7	Cl ⁻ , mg/l	Fotometrie HACH DR 6000	52,6	50,0	+ 5,2	+ 0,7
7	Cl ⁻ , mg/l	Fotometrie Macherey-Nagel	55,3	50,0	+ 10,6	+ 1,4
7	SO ₄ ²⁻ , mg/l	Fotometrie HACH DR 6000	40,3	50,0	- 19,4	- 2,6
7	SO ₄ ²⁻ , mg/l	Fotometrie Macherey-Nagel	54,7	50,0	+ 9,4	+ 1,3

13.4 Příloha č. 4

Ing. Jiří Sýkora

ZÁKLADNÍ INFORMACE

Jméno a příjmení: Jiří Sýkora
Datum narození: 05. 06. 1993
Národnost: česká
E-mail: siky.07@seznam.cz

ZAMĚSTNÁNÍ

od 3/2018 **Hasičský záchranný sbor Jihomoravského kraje,**
pracoviště: Chemická a radiologická laboratoř HZS JmK, Tišnov
pracovní pozice: vrchní komisař – analytická činnost

od 5/2017 **Hasičský záchranný sbor Jihomoravského kraje,**
pracoviště: Chemická a radiologická laboratoř HZS JmK, Tišnov
pracovní pozice: komisař – analytická činnost

VZDĚLÁNÍ

2017 - doposud **Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická**
(doktorské studium) *obor:* Chemie a technologie ochrany životního prostředí

2015 - 2017 **Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická**
(magisterské studium) *obor:* Chemie a technologie ochrany životního prostředí
zakončeno: Státní závěrečnou zkouškou z chemie ochrany životního prostředí a technologie ochrany životního prostředí.
Udělen titul Ing.

2012 - 2015 **Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická**
(bakalářské studium) *obor:* Chemie a technologie ochrany životního prostředí
zakončeno: Státní závěrečnou zkouškou z technologie ochrany životního prostředí, anorganické, organické a analytické chemie.
Udělen titul Bc.

PEDAGOGICKÁ ČINNOST

Praktikum z analytické chemie I
Praktikum z analytické chemie II
Analytické metody v praxi

ZAHRANIČNÍ STÁŽE

- 2022** Bundeswehr University Mnichov; Německo
2019 Vídeň a Tritolwerk; Rakousko
2018 Hohenau an der March; Rakousko

ÚČAST NA KONFERENCÍCH

- 2022** SÝKORA, Jiří a Pavel KUKLETA. *Intervention in an apartment with the presence of dangerous substances*. In: Hazmat Protect 2022. Milín, 2022, s. 160-163. ISBN 978-80-11-01902-0.
KUKLETA, Pavel a Jiří SÝKORA. *10 tons of inappropriately stored dangerous substances in the family house in Nedvědice*. In: Book of abstracts: Hazmat Protect 2022. Milín, 2022, s. 26. ISBN 978-80-11-01902-0.
SÝKORA, KOMENDOVÁ. *Preconcentration technique for determination of hazardous metals in wastewater*. XXIII. Mezinárodní konference o separační chemii a analýze toxických látek. Lázně Bohdaneč, ČR: MV – GŘ HZS ČR, s. 121-124. Institut ochrany obyvatelstva Lázně Bohdaneč, 2022. ISBN: 978-80-7616-136-8.
SÝKORA, Jiří; HRDLIČKA, Jan a KIRSCH, David. *Bílé prášky tak trochu jinak*. XXIII. Mezinárodní konference o separační chemii a analýze toxických látek. Lázně Bohdaneč, ČR: MV – GŘ HZS ČR, s. 125-135. Institut ochrany obyvatelstva Lázně Bohdaneč, 2022. ISBN: 978-80-7616-136-8.
- 2021** SÝKORA, KOMENDOVÁ. *Wastewater preconcentration method for the determination of legislation limits of cadmium, arsenic, zinc, copper, nickel, chromium and lead employing portable ED-XRF*. Sborník abstraktu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2021. s. 61-62. ISBN: 978-80-214-6002-7.
- 2020** SÝKORA J., KOMENDOVÁ R. *Prekoncentrační metoda rizikových kovů za využití agaru*. Chémia a technológie pre život 22. celoslovenská študentská vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou organizovaná v online formáte. Bratislava: Slovenská chemická knižnica, 2020. ISBN: 978-80-8208-042-4.
- 2019** SÝKORA, J. *Prekoncentrační techniky pro stanovení rizikových kovů a jejich aplikace v praxi*. In: 21. celoslovenská študentská vedecká konferencia: Chémia a technológie pre život. Bratislava: Slovenská chemická knižnica, 2019, s. 463. ISBN 978-80-8208-015-8.
KUKLETA, P.; SÝKORA, J.; ZAPLETAL, J.; RACEK, S. *Zkušenosti s analýzou pevných a kapalných látek u zásahu jednotek hasičského záchranného sboru ČR a rizika spojená s použitím detekčních prostředků*. Sborník příspěvků. Brno, ČR: Expert Forensic Science 2019, 2019. s. 497-505. ISBN: 978-80-214-5708-9.
- 2018** SÝKORA, J.; KOMENDOVÁ, R. *The use of ion exchangers for preconcentration of platinum group metals*. Book of Abstracts. Brno, ČR: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, 2018. s. 52. ISBN: 978-80-214-5488-0.

KUKLETA, P.; SÝKORA, J.; ZAPLETAL, J.; RACEK, S. *Zkušenosti s analýzou plynů u zásahu jednotek hasičského záchranného sboru ČR a rizika spojená s použitím detekčních prostředků na plyny*. Sborník příspěvků. Brno, ČR: Expert Forensic Science 2018, 2018. s. 532-538. ISBN: 978-80-214-5600-6.

2017 SÝKORA, J.; KOMENDOVÁ, R. *Využití iontoměničů pro prekoncentraci platinových kovů*. Studenti pro Jihomoravský kraj 2017. Brno, ČR: Lipka, 2017. s. 28. ISBN: 978-80-88212-09-6.

2015 SÝKORA, J.; KOMENDOVÁ, R. *Klasifikace materiálu využívaného pro stavbu zahradních jezírek*. 17. celoslovenská studentská vědecká konference, Chémia a technológie pre život. 2015. s. 142-143. ISBN: 78-80-227-4480-5.

KURZY

- 2024** Absolvování pokračovacího kurzu na „servis detektorů Honeywell“
- 2022** Absolvování pokračovacího kurzu na „servis detektorů Honeywell“
Absolvování kurzu „radiční ochrany – Z“
- 2020** Absolvování pokračovacího kurzu na „servis detektorů Honeywell“
- 2019** Absolvování kurzu „Interpretace vibračních spekter“
Absolvování kurzu „stanovení NEL a EL ve vodách a půdách“
- 2018** Absolvování kurzu „MassHunter pro GC/MS“
Absolvování kurzu „Základy ED-XRF spektrometrie“
Absolvování kurzu „Využití ED-XRF spektrometrie ve forenzní analýze“
- 2017** Absolvování kurzu na „servis detektorů Honeywell“
Absolvování kurzu „vzorkování“.
- 2012** Absolvování kurzu „prezenční dovednosti“.
Absolvování kurzu „projektové řízení“.

JAZYKOVÉ ZNALOSTI

- Anglický jazyk** středně pokročilý (B1)
- Německý jazyk** středně pokročilý

14 SEZNAM PUBLIKACÍ

Publikace 1

SÝKORA, Jiří a KOMENDOVÁ, Renata, 2024. Field determination of trace concentrations of hazardous metals in waters by portable EDXRF. Online. *Environmental Monitoring and Assessment*. Roč. 196, č. 12. ISSN 0167-6369. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10661-024-13412-5>.

Publikace 2

JEŽEK, S.; SYKORA, J. a KOMENDOVÁ, R., 2024. Determination of platinum and palladium released from autocatalysts in soil samples from different-sized urban agglomerations. Online. *International Journal of Environmental Science and Technology*. Roč. 21, č. 5, s. 5203-5218. ISSN 1735-1472. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s13762-023-05345-2>.

14.1 Publikace 1

Environ Monit Assess (2024) 196:1226
https://doi.org/10.1007/s10661-024-13412-5

RESEARCH



Field determination of trace concentrations of hazardous metals in waters by portable EDXRF

Jiří Sýkora · Renata Komendová

Received: 12 February 2024 / Accepted: 12 November 2024
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG 2024

Abstract A new effective method has been developed for field determination of trace concentrations of cadmium, arsenic, zinc, copper, nickel, chromium, and lead in waters (e.g., surface and wastewater) using an energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) analyzer. Trace concentrations cannot be determined by EDXRF without preconcentration. Agar was used for the preconcentration of these potentially toxic elements (PTE). Metals are trapped in the three-dimensional network of agar gel. Subsequent swelling of the gel leads to more effective preconcentration. The swollen gels with PTE were analyzed by a portable energy dispersive X-ray fluorescence analyzer Delta Professional X (pXRF). The preconcentration factors for each PTE were determined. With pXRF, the detection limits were 7, 5, 6, 7, 9, 47, and 22 µg/L for Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, and Pb, respectively. A reference material was used to assess the methodology performance, and it has a very good agreement. The optimized and verified methodology was tested in practice at the special chemical unit of the Fire Rescue Service of the Czech Republic. PTE were determined by pXRF in a mobile chemical laboratory in field analysis. The measured values were compared with those determined via inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and were in good

agreement. Our method was applied to real wastewater samples collected during after a fire of accumulation batteries of domestic photovoltaic power plants, allowing accurate real-time estimation of PTE concentrations. Obtaining reliable data during an ecological accident has a very important role in minimizing the subsequent environmental impact of the accident.

Keywords Agar · PXRF · PTE · Preconcentration · Field analysis

Introduction

Hazardous elements such as arsenic, cadmium, copper, nickel, zinc, lead, and chromium occur naturally in the environment at trace concentrations. These potentially toxic elements (PTE) are essential components of minerals and ores. They are naturally released by geological processes (rock weathering, erosion, volcanism, etc.). These processes are accelerated by deteriorating climatic conditions. Subsequent leaching into rivers increases their concentration in the waters (Hahn et al., 2018; Ji et al., 2021). The main sources of metal pollution are industry, mining, pesticide use, wastewater discharge, and ecological accidents (Zacháry et al., 2015). Today, we commonly find these PTE in soil (Kumar et al., 2019; Reimann and Caritat, 2017), water (Duran et al., 2014; Jia et al., 2018), air (Sah et al., 2019), food (Qin et al., 2021; Sorouraddin et al., 2020), and

J. Sýkora (✉) · R. Komendová
Faculty of Chemistry, Brno University of Technology
(BUT), Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Czech Republic
e-mail: xcsykoraj@vutbr.cz

biological samples (Etsuyankpa et al., 2022; Numa Pompilio et al., 2021). The concentrations of these metals are relatively low, but this does not reduce their risk to human health. Cadmium, nickel, lead, and arsenic tend to bioaccumulate (Kinuthia et al., 2020; Quansah et al., 2015; Sharafi et al., 2019; Tóth et al., 2016). Cadmium can be very toxic even at low concentrations (Kinuthia et al., 2020; Sharafi et al., 2019). Arsenic and nickel can be responsible for lung cancer and dermatological problems (Genchi et al., 2020; Kinuthia et al., 2020; Quansah et al., 2015). Exposure to higher concentrations of lead and arsenic can increase the risk of cardiovascular disease (Angrand et al., 2022; Quansah et al., 2015; Sharafi et al., 2019). Chromium in the form hexavalent chromium is carcinogenic, genotoxic, and mutagenic (Kinuthia et al., 2020; Zhitkovich, 2011). Copper causes stomach cramps and nausea. Higher concentrations can cause vomiting or diarrhea (Gerenfes & Teju, 2019). Zinc is an essential micronutrient, but excessive zinc intake affects iron metabolism, leading to iron deficiency anemia in the human body (Li et al., 2021; Traven et al., 2023).

Hazardous elements are usually detected in water at trace concentrations using spectrometric methods. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is the most commonly used and sensitive mass spectrometric technique for the determination of hazardous metals (Bacon et al., 2024; Pan et al., 2016; Rohanifar et al., 2020; Sun et al., 2015). Furthermore, analytical techniques such as inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (Anjos et al., 2018; Ranjbar et al., 2012), electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) (Wang et al., 2017), or flame atomic absorption spectrometry (FAAS) (Soylak and Aydin, 2011; Tufekci et al., 2013) have also been used. X-ray fluorescence (XRF) techniques have become very popular in environmental analysis in the last few years (Marguí et al., 2022). Traditionally, wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) (Zawisza et al., 2012) and energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) (Baranik et al., 2018; Melquiades et al., 2007) have been employed for the determination of hazardous metals in various matrices (soils, waters, etc.) (Marguí et al., 2014). The detection limits of the above-listed analytical techniques may vary by orders of magnitude.

The disadvantage of determining trace concentrations of hazardous elements in water by EDXRF

analysis is matrix effects that can directly affect selectivity due to the high scattering of excitation X-rays, which causes an increase in the background spectrum and degrades the limit of detection (Ferreira et al., 2023; Marguí et al., 2010, 2022). The limits of detection of hazardous elements and metalloids in water determined by EDXRF are in the mg/L range. Therefore, sample preconcentration is used, which can reduce matrix interference as analytes are transferred to a simpler chemical system (Guimarães et al., 2023). By using an appropriate sample preconcentration procedure and determining the preconcentration factor (PF), detection limits within tens of µg/L can be achieved with EDXRF. In this way, EDXRF can compete with more expensive instrumental techniques. A widely used preconcentration technique for the preconcentration of hazardous metals is solid phase extraction (SPE) (Bacon et al., 2024), where the metal is trapped in the solid phase and subsequently eluted using suitable elution agents. In this procedure, inorganic acids and organic solutions are used (Ahmad et al., 2019; Amaly et al., 2023; Behbahani et al., 2014; Khan et al., 2016; Kocaoba et al., 2021). Another popular technique is coprecipitation, which involves the use of various organic reagents to determine the presence of metal ions (Gouda, 2016; Mendil et al., 2015; Nur et al., 2019; Su et al., 2017; Van Grieken, 1982). Furthermore, the liquid–liquid extraction (LLE) technique is used for preconcentration (Van Grieken, 1982). In this technique, the metal is separated between two immiscible liquid phases (most commonly, organic and aqueous phases). A modification of this technique is dispersive liquid–liquid microextraction (DLLME), in which a dispersing agent is added (de Almeida et al., 2018; Sorouraddin et al., 2020). Ion-exchange resins are also used for preconcentration followed by FAAS or ETAAS detection (Khazaeli et al., 2013; Topuz & Macit, 2011; Van Grieken, 1982). In recent years, variously modified graphene oxides have been quite commonly used in combination with XRF analysis (Pytlakowska et al., 2018; Zawisza et al., 2013, 2016). Different functionalized groups on graphene oxide use different adsorption mechanisms to trap metal ions in their three-dimensional structures (Zhang et al., 2022).

In this work, a portable energy dispersive X-ray fluorescence analyzer Delta Professional X (pXRF) was chosen for the determination of PTE. This technique is commonly used not only in laboratories but also in field analysis. This technique is cost-effective,

rapid, and nondestructive. The advantage of pXRF is that it does not need to have a technical gas connected, as in the case of other analytical methods, such as ICP-MS or FAAS. The use of pXRF has become very popular in recent decades for environmental field analysis (Olatibi et al., 2024; Pessanha et al., 2020; Tiihonen et al., 2022). Our work builds on these works, but in contrast to these works, we have focused on developing a methodology for routine field analysis of PTE in waters using pXRF already at an environmental accident. We achieved this through cooperation with the Fire Rescue Service of the Czech Republic. In their mobile chemical laboratory, we tested the applicability of our method in the field. Rapid qualitative and quantitative analysis of metals in water in real time is crucial in the case of environmental accidents. Furthermore, we focused on determining the detection limits of the pXRF spectrometer. As noted in Da Silva et al. (2023), some related studies use manufacturer calibrations in their analyses via pXRF spectrometers. In their work, they also noted that these preset linear calibrations of the manufacturers may not always be suitable for the application, and due to their own recalibration, the LOD values can be ten times better. Agar was used to efficiently preconcentrate trace concentrations of PTE. Therefore, our method meets the requirements of the currently popular “green analytical chemistry,” because no organic solvents are required, as is usually the case with preconcentration techniques such as LLE, DLLME, and coprecipitation (Lu et al., 2019; Nur et al., 2019; Sorouraddin et al., 2020; Van Grieken, 1982). Moreover, the agar used in our work is biocompatible and environmentally friendly (Ullah et al., 2023). pXRF measures elements that have an atomic number greater than 12 (magnesium). Therefore, agar, which is composed of elements with a lower atomic number than magnesium (specifically hydrogen, carbon, and oxygen), is an excellent preconcentration medium, as the influence of matrix effects are negligible from this material. This polysaccharide has great potential for biosorption of PTE into its structure through coordination and ionic interactions (Boeris et al., 2018; Rani et al., 2018). Compared to popular nanosorbents, which are usually modified in various ways, agar does not need to be modified. As a result, there is a great saving of time compared to the preparation of the modified nanosorbents in the laboratory, which can take several hours and involves the use of additional

chemicals and solvents (Chagas et al., 2018; Lu et al., 2017; Sulejmanović et al., 2022; Yi et al., 2018). In contrast, agar forms a stable gel with water even at low concentrations—in the order of tenths of a percent and is directly applicable (Pan et al., 2016; Piazza & Benedetti, 2010). Drying the agar gel will result in preconcentration and the gel will swell. This can be used to create a uniform and homogeneous layer for pXRF measurements. In contrast, techniques that use sample drying tend to have a problem with the homogeneity of the PTE in the evaporator and are better suitable for the total reflection X-ray fluorescence (TXRF) technique (Matsuyama et al., 2022, 2023). Agar is obtained from red seaweed of the class *Rhodophyceae* and is water soluble. It is composed of two polysaccharides. Agarose consists of 3,6-dihydro-1-galactopyranose and D-galactose units, and agaropectin consists of L-galactose and D-galactose (Dogenski et al., 2020; Qiao et al., 2022). Agar has found widespread use as an agar nutrient medium (Tantray et al., 2023). In pharmacology, it is used to slow the release of the active ingredient from a drug product (Bassand et al., 2022; Zhao et al., 2020). In medicine, agar-based hybrid hydrogels could help faster wound healing (Basha et al., 2020).

Materials and methods

The development of the agar-pXRF method consisted of several steps. Firstly, the agar preconcentration method was developed using seven commercial standard metal solutions at different pH values and different amounts of agar powder. Secondly, the pXRF was recalibrated based on the assessment of the standard metal solutions at the most suitable pH, in order to determine the PFs. After that, the method was validated at several levels against the determination of the samples by ICP-OES or ICP-MS—firstly using standard reference solution, secondly using samples of unknown metal concentrations and thirdly using real samples in the field analysis.

Optimization of preconcentration

All sample treatments (mixing, heating, drying, homogenization, etc.) were always performed in disposable 10 mL polypropylene XRF cup (Bas Rudice, Czech Republic). Measurements of solutions or

swollen gels were performed over 4- μm polypropylene film (Bas Rudice, Czech Republic) using a Delta Professional X portable energy dispersive X-ray fluorescence analyzer (pXRF, Olympus, Japan). All solutions were prepared using analytical reagent grade chemicals and distilled water purified with Aqua Osmotic 03 system with an ultraviolet water sterilizer (Aqua Osmotic MT-75, Czech Republic).

Preparing stock solutions

Seven stock solutions, each containing 50 mg/L of individual metals were prepared by diluting commercial standard solutions of arsenic, cadmium, copper, nickel, zinc, lead and chromium (1.000 ± 0.002 g/L in 2% HNO_3 , Analytika, Czech Republic). The prepared solutions were preconcentrated in agar powder and measured via pXRF.

Optimization of the amount of agar powder

The stock solutions of each metal (50 mg/L) were mixed with three different amounts of agar powder (agar for microbiology, Dorapis, Czech Republic). The first sample contained 6 mg of agar powder and 10 mL of stock solution, the second sample contained 60 mg of agar powder and 10 mL of stock solution, and the third sample contained 600 mg of agar powder and 9 mL of stock solution.

Effect of pH on the preconcentration factor

The effect of pH was assessed by preparing 50 mg/L stock solutions for each metal. The pH was adjusted to 1–12 by concentrated nitric acid (65% HNO_3 p. a., Penta, Czech Republic) or sodium hydroxide (p. a., Penta, Czech Republic). The pH values of all samples were determined using a multimeter (HACH HQ40D, Germany) with a pH electrode (HACH, Germany).

Determination of preconcentration factor values

The values of PFs of each metal were determined from stock solutions of each metal at two different concentrations (50 mg/L and 100 mg/L). The two different concentrations were chosen to see if agreement would be achieved for the determined PFs, and therefore, these values will be considered correct and representative. Agar powder was added to these solutions

and the pH was adjusted to 1 with nitric acid. After the preconcentration procedure was performed, the swollen gel was analyzed by pXRF.

Water sample preparation

Sixty milligrams of agar powder was weighed into the XRF cup using a laboratory balance (Radwag weight PS 210.R2, Radwag, Czech Republic). Ten milliliters of aqueous metal sample at pH 1 was added to the XRF cup containing agar. Next, the mixture was heated on a heating plate (VWR Advanced VMS – C10, VWR International, USA) at 80 °C for 15 min. The agar was dissolved in the aqueous sample and the sample was cooled to room temperature during the gelation process. The gel was then placed in a drying oven (Memmert UNE 200, Memmert, Germany) and dried at 90 °C for 1.5–2 h to form a swollen gel. The temperature in the oven was chosen to avoid destroying the polyethylene XRF cup. Subsequently, the swollen gel was spread using a disposable polypropylene spatula (VWR International, USA) for better homogenization in the XRF cup. The XRF cup was covered with a 4- μm polypropylene film and the sample was analyzed by pXRF. A schematic of the preconcentration procedure is shown in Fig. 1. The agar-pXRF method can be performed in a total of 2 to 2.5 h (15 min heating, 5–10 min cooling to laboratory temperature, 1.5–2 h drying in an oven, and 3.5 min of pXRF measurements).

pXRF settings and recalibration

In this work, PTE were determined via pXRF instrument equipped with Rh-anode X-ray sources (power 4 W). The analyzer was fitted with a silicon drift

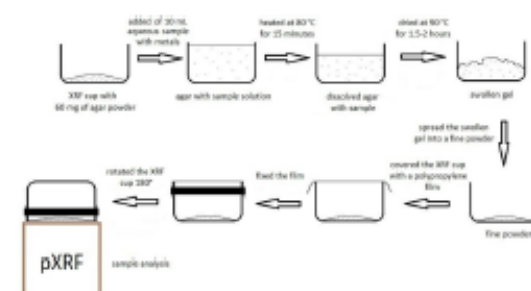


Fig. 1 Schematic of the preconcentration procedure

detector (resolution 150 ± 5 eV) equipped with an integrated full resolution VGA camera and with the ability to narrow the X-ray beam from 9 to 3 mm. The measurements were performed without collimation (Kump et al., 2005). pXRF was performed using a fixed voltage per beam (10 kV or 40 kV based on beam used). Usually, there are used minimum 2 beams (2 consecutive phases of the test). The tube current is automatically adjusted by the instrument in real time (function current throttling) to achieve optimum dead time for particular sample measured. The analysis time for the first phase (40 kV) was set to 180 s, and for the second phase (10 kV) was set to 30 s. The total measurement time was 210 s. The analyzer Delta Professional X does have a 6 positions filter wheel and rotates different filters according to the beam (phase of the test) used and the sample material detected in the first beam. The filter material is automatically used to reduce/eliminate the tube signal and the tube background is subtracted by software procedures. The user does not have the possibility to adjust these settings, they are automatic on pXRF based on the hardcoded internal rules of the spectrometer (kept confidential by the manufacturer of the spectrometer).

The pXRF instrument has preset linear calibrations for elements ranging from magnesium to plutonium. The detection ranges from tens of ppm (mg/L) to percentages, and the metal concentration in the sample is shown on the instrument's display. Default preset calibrations accurately measure high concentrations (> units of g/L) of these elements. At low concentrations (< units of g/L), the sensitivity decreases. To improve the sensitivity at low concentrations, a calibration series of aqueous solutions in the range of 0–100 mg/L was prepared for each metal by dilution from commercial standard solutions. These calibration solutions were measured at the default pXRF setting. From these calibration curves, factor and offset values were determined, and these values were then manually entered into the instrument. These settings were verified on the original calibration solutions.

Verification of the methodology

To validate the method for the determination of As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn in aqueous samples, reference material (ICP multi-element standard solution X, 23 elements in 6% HNO₃, Ord. No.: 1.09493.0100, Merck, Germany) was used. This reference material

was measured applying high precision ICP-OES and is traceable to the corresponding National Institute of Standards and Technology (NIST) Standard Reference Material (SRM). This reference material is intended for use as a verification solution for surface water testing for atomic absorption spectrometry, spectrophotometry, and other analytical techniques. The reference material has been analyzed using the agar-pXRF method without dilution.

Verification of the methodology in field

To validate the methodology in a mobile chemical laboratory, two samples of different composition and different PTE concentrations were artificially prepared from commercial standard solutions of arsenic, cadmium, copper, nickel, zinc, lead, and chromium (1.000 ± 0.002 g/L in 2% HNO₃, Analytika, Czech Republic). The PTE concentrations in the samples were chosen so that they could not be quantified by pXRF except by performing a preconcentration procedure (concentrations in the prepared solutions were in tens of µg/L range, i.e., below the LOD of pXRF). The mobile chemistry laboratory operator did not know the elemental abundance of the samples or the concentrations of the elements determined. The standard equipment of the mobile chemical laboratory of the Fire Rescue Service of the Czech Republic (Mercedes-Benz Sprinter, Germany) was used for the analysis of these samples in the field (Fig. 2).

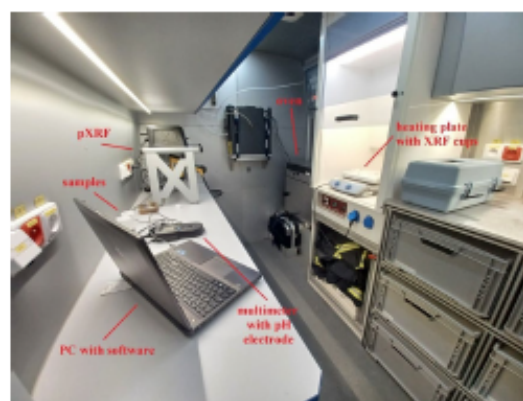


Fig. 2 Interior of the mobile chemical laboratory of the fire rescue service

Identical samples were subjected to routine analysis for PTE in a stationary laboratory using ICP-MS (Agilent 7900, USA). The analysis was carried out according to the internal accredited procedures of the external laboratory. The concentrations obtained from the ICP-MS analysis were used as reference values for comparison with the concentrations measured by pXRF in the mobile chemical laboratory.

Wastewater sample analysis

Three wastewater samples were collected after accumulation batteries fires of domestic photovoltaic power plants. The intervening firefighters pumped this water to prevent damage to the environment. The first sample was collected in the town of Zbýšov (Czech Republic), the second sample was collected in Brno (Czech Republic) and the third sample was collected in Podivín (Czech Republic). After collection, samples were acidified with nitric acid and filtered through a 0.45 μm polytetrafluoroethylene filter (PTFE syringe filter, VWR, Germany). The spike and recovery (SAR) method was applied to the collected samples with unknown composition. The SAR method is based on the addition of a known amount of analyte of interest to the sample, which increases its signal (Thakur et al., 2022; Xu et al., 2012). We used this analytical technique in the analysis of the following samples to which 50 and 100 $\mu\text{g/L}$ of the determined metals were added. Finally, the proposed preconcentration methodology was applied for qualitative and quantitative analyses of PTE from wastewater samples using pXRF.

Results and discussion

pXRF settings and recalibration

The use of XRF techniques in the environmental field has been increasing in recent years, as has the number of related publications (Marguí et al., 2022). In those works, PTE quantification were performed using calibration curves where the x -axis was the metal concentration and the y -axis was the intensity count (Nakano et al., 2009; Rathod et al., 2018). Our pXRF instrument has a default calibration preset by the manufacturer, and as a result, the concentrations were measured in real time on

the instrument's display. We prepared a calibration series of aqueous solutions for each metal to verify the calibration of the instrument. The factor and offset values for each metal were determined from the data obtained, and these values were entered into pXRF. After remeasuring with new settings of the previously measured aqueous solutions, it was found that this optimized setting provides better sensitivity (Fig. 3) and reliability of the obtained results. We set the pXRF to be suitable for our application (see Fig. 3a, b, g, h), as recommended by Da Silva et al. (2023).

The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) values were determined from the measured data. Recalibration significantly improved the LOD and LOQ values. Table 1 shows the LOD and LOQ values determined using the following equations (Marguí et al., 2008):

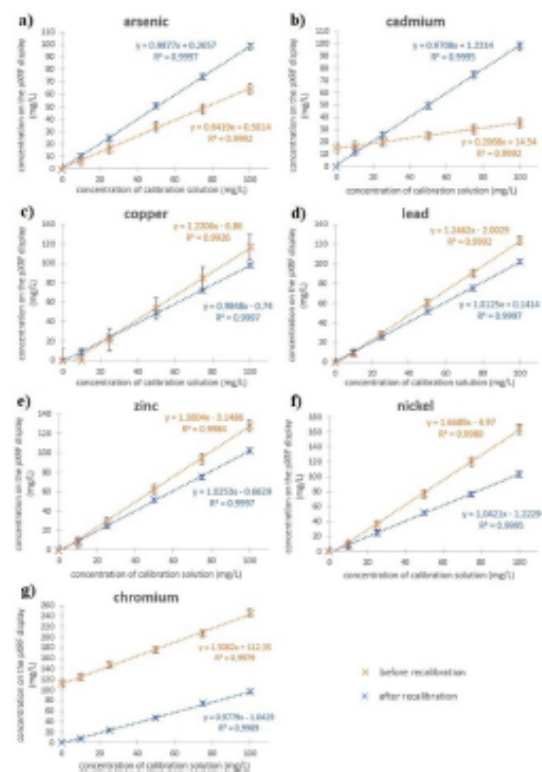


Fig. 3 Calibration curves for arsenic (a), cadmium (b), copper (c), lead (d), zinc (e), nickel (f), and chromium (g) before and after recalibration (the results are expressed as the mean values \pm standard deviations for $n=5$)

Table 1 Determination of LOD and LOQ before and after pXRF recalibration

	LOD (mg/L)		LOQ (mg/L)	
	Before recalibration	After recalibration	Before recalibration	After recalibration
Cd	18	5	57	16
Cr	8	2	24	5
Cu	5	2	15	4
Ni	3	2	10	4
Pb	4	2	11	4
Zn	3	2	10	4
As	6	2	18	4

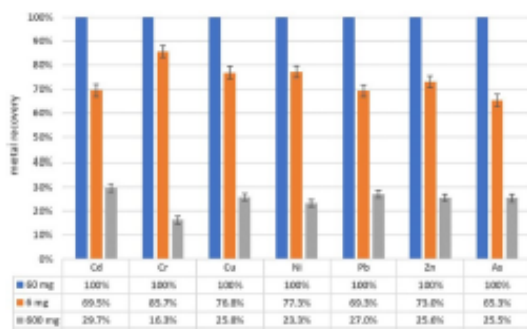


Fig. 4 Metal recovery depending on the amount of agar (results are expressed as the mean values for n=5; error bars are equal to standard deviations in %)

$$LOD = \frac{3 \cdot S_{B1}}{S}$$

$$LOQ = \frac{10 \cdot S_{B1}}{S}$$

where S_{B1} represents the standard deviation of the metal signal obtained from the analysis of ten blank solutions and S is the sensitivity of the calibration curve.

Optimization of the amount of agar powder

Based on the measured PTE values on pXRF, 60 mg was evaluated as the most optimal amount of agar powder to perform the pre-concentration. In Fig. 4, the measured values of hazardous metals at 60 mg of

agar were considered to be 100%. The data obtained for 6 mg and 600 mg were converted to percentages for better intercomparison. The second most suitable amount was 6 mg and the least suitable amount was 600 mg.

Samples containing 6 mg and 60 mg of agar powder swelled within 2 h. The 600 mg agar did not swell within the required time. This could be the reason for the lowest determined concentrations. After spreading the swollen gels (6 mg and 60 mg), the 60 mg agar sample was more suitable for pXRF analysis because of its larger surface area on the polypropylene film.

Effect of pH on the pre-concentration factor

In our work, the value of PF has a very important role since it greatly influences the LOD and LOQ of the determined trace concentrations of PTE using agar powder as pre-concentration medium. The PF is a numerical value that indicates how many times the sample is concentrated after the pre-concentration procedure relative to the original concentration in the sample. This value can be expressed using the following relationship:

$$PF = \frac{c_{prec}}{c_s}$$

where c_{prec} is the concentration of the metal in the sample after pre-concentration and c_s is the metal concentration in the aqueous sample before pre-concentration.

As shown in Fig. 5, the pH affects the PFs of each PTE. Hashemi et al. (2004) found that agarose imparts wide chemical resistance to agar over the entire pH range. Our study confirms the conclusions of Hashemi et al. (2004). We were able to determine the PFs of each PTE over the pH range from 1 to 12. Other studies are often limited by pH values, particularly, acidic solutions are used to elute metals from the solid phase (SPE) because the sorbent material is stable only within a specific pH range (Yamini & Safari, 2018). The best PFs were achieved in the acidic pH range as shown in Fig. 5. For real water sampling, the collected samples are conserved with acids before being transported to the laboratory (El-Desoky et al., 2022; Ramutshatsha-Makhwedzha et al., 2022; Zergui et al., 2022). Thus, there is no

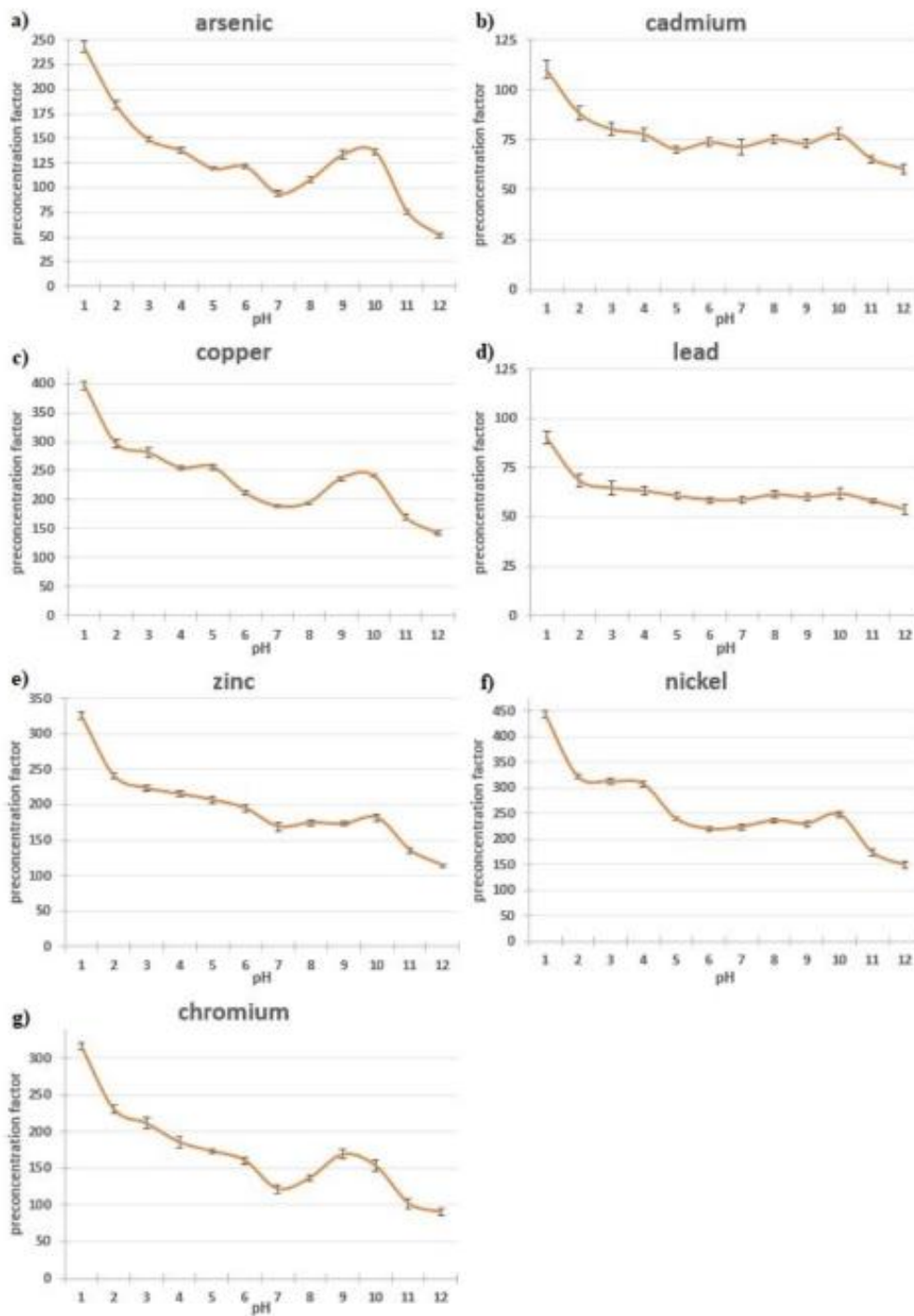


Fig. 5 Effect of pH on pre-concentration factors for arsenic (a), cadmium (b), copper (c), lead (d), zinc (e), nickel (f), and chromium (g) (the results are expressed as the mean values \pm standard deviations for $n=5$)

need to adjust the pH before the preconcentration procedure.

Determination of preconcentration factor values

The values of the PFs for each metal were determined for two different concentrations (50 mg/L and 100 mg/L). Table 2 shows the PFs determined for both concentrations, and these values are in very good agreement with the low variability based on the standard deviation (SD). Thus, these PFs can be considered accurate.

Furthermore, the LOD and LOQ of the preconcentration procedure for each metal were determined. These values were obtained by dividing the LOD and LOQ determined by pXRF (Table 1) by the highest values of the determined PFs (Table 2). Overall, the scientific literature using agar as a preconcentration medium is relatively limited, which supports the novelty of our method. Our detection limits can be compared with the results of previous work by the collective Nakano et al. (2009) and are presented in Table 4. The detection limits achieved by our preconcentration procedure were better, which may be due to the fact that we allowed the agar gels to swell. The swollen agar gel in which PTE are trapped by coordination and ionic interactions was subsequently analyzed via pXRF (Boeris et al., 2018; Rani et al., 2018). Therefore, the step of subsequent elution is eliminated, as is usually the case with solid phase extraction (SPE) preconcentration techniques (Heiden et al., 2010; Khan et al., 2016; Topuz and Macit, 2011). The

Table 2 Preconcentration factors for individual potentially toxic elements for two different concentrations (the results are expressed as the mean values ± standard deviations for n=5). LOD and LOQ values established for the preconcentration procedure

Hazardous metal	PF determined at the concentration		Preconcentration technique	
	50 mg/L	100 mg/L	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)
Cd	110 ± 5	105 ± 5	47	149
Cr	317 ± 5	315 ± 4	7	16
Cu	397 ± 6	395 ± 5	6	11
Ni	444 ± 7	445 ± 6	5	9
Pb	90 ± 5	94 ± 4	22	55
Zn	326 ± 7	330 ± 4	7	13
As	243 ± 8	249 ± 7	9	17

elution process in SPE techniques may not always be 100% efficient and may cause analytes to be lost. In addition, the swollen gel contains less water in its structure (compared to the gel), and thus, the preconcentration of PTE is more efficient. Another argument for why better detection limits could be achieved is that the entire preconcentration procedure occurs in the XRF cup, during which the PTE are then directly determined by pXRF. Disposable tools (XRF cups, spatulas, and 4-µm polypropylene films) were used for PTE preconcentration and analysis. This eliminates potential analyte losses associated with spillover or cross-contamination (Table 3).

Figure 6 shows the XRF spectra before and after preconcentration of PTE. Each of these measurements is represented by two XRF spectra since the measurements were performed in 2 phases at 2 different energies (40 keV and 10 keV). When comparing the same phases, it can be clearly seen how the intensity of the spectral lines increased after the preconcentration procedure.

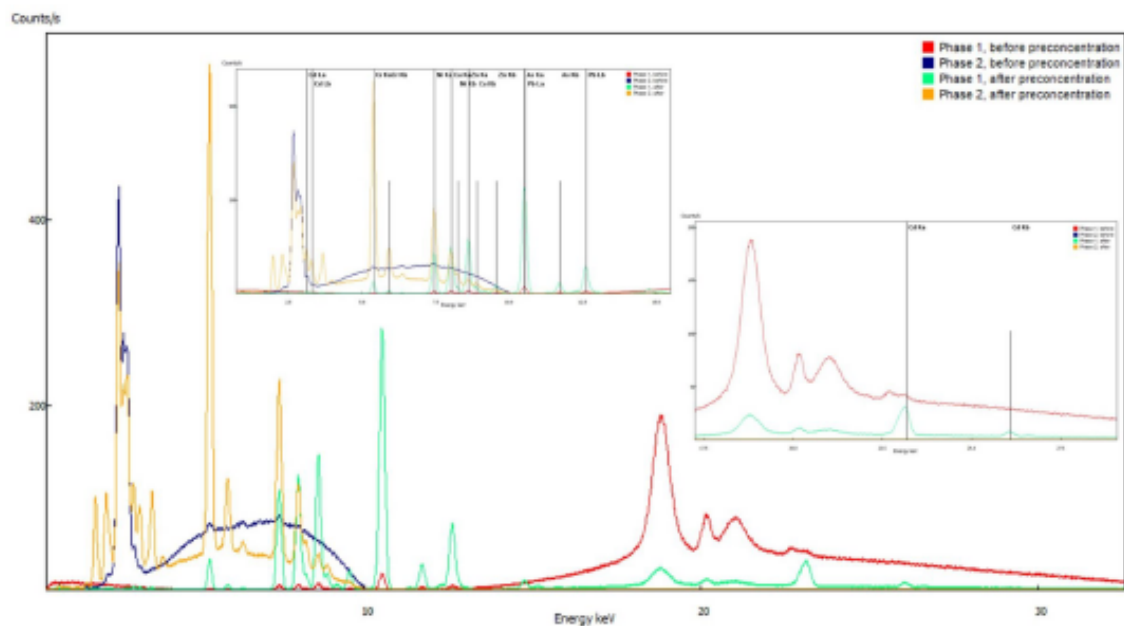
Verification of the methodology

The developed pXRF methodology was verified using surface water reference material. Table 4 shows the composition of the surface water reference material, including the relationship to the relevant NIST standard reference materials and our determined PTE concentrations. Very good results were obtained, for example, the lead concentration was estimated to be 32 ± 9 µg/L, which is very close to the real concentration (25 ± 10 µg/L), despite being close to the LOD of our method (22 µg/L).

Figure 7 shows the XRF spectrum after the preconcentration procedure. Regarding the overlap of Pb and As, there was a correct automatic compensation of this overlap based on our recalibration and the exponential formula that pXRF evaluated correctly. Based on the XRF spectrum shown, it can be assumed that our preconcentration technique could be successfully applied to iron (Kα 6.40 keV; KB 7.06 keV), which is also visible in the XRF spectrum after preconcentration. Our determined concentrations are within standard deviation in very good agreement with the concentrations in the reference material. Based on this verification, the preconcentration method we developed can be considered valid.

Table 3 Results of studies dealing with the preconcentration and subsequent detection of different types of potentially toxic elements in waters

Detection technique	Preconcentration technique	LOD of potentially toxic elements ($\mu\text{g/L}$)							Reference
		Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	As	
ICP-MS	SPE	0.027	-	0.068	-	0.022	0,114	-	Rohanifar et al., 2018
ICP-OES	SPE	-	-	0.031	0.042	0.043	-	-	Ozdemir et al., 2021
ICP-OES	SPE	25	-	25	25	-	-	-	Amaly et al., 2023
FAAS	Coprecipitation	-	1.82	0.8	-	3.08	0.28	-	Mendil et al., 2015
WDXRF	Agar	200	-	30	16	66	17	-	Nakano et al., 2009
pXRF	SPE	-	-	75	90	60	60	-	Heiden et al., 2010
EDXRF	DLLME	70	-	-	-	23	40	13	Rathod et al., 2018
pXRF	Nanoporous filter	-	-	92	86	44	35	-	Tiihonen et al., 2022
pXRF	Nanoporous filter	-	-	62	46	29	38	-	Tiihonen et al., 2022
TXRF	Activated thin layers	-	550	290	270	-	210	-	Pessanha et al., 2020
EDXRF	SPE	45	-	7.9	1.3	6.1	4.1	-	Marguí et al., 2012
LIBS	SPE	-	148	150	240	149	-	-	Wang et al., 2023
pXRF	Agar	47	7	6	5	22	7	9	This work

**Fig. 6** X-ray fluorescence (XRF) spectra before and after the preconcentration procedure. The spectral lines of the individual elements are shown in detail. The red and blue colors (phase 1 and phase 2) show the XRF spectra of potentially toxic elements (PTE) at a concentration of 50 mg/L before

the preconcentration procedure. The green and orange colors (phase 1 and phase 2) show the XRF spectra of PTE after the preconcentration procedure. The XRF spectra were obtained using software (Innov-X Delta Advanced, Olympus, Japan)

Table 4 Concentrations of individual elements that have been reported in the certificate of reference material, including traceability to the standard reference material (SRM). The determined concentrations are expressed as the mean values ± standard deviations

Element of matrix (µg/L)	Traceable to SRM	Element of matrix (µg/L)	Traceable to SRM	PTE	Certified concentration (µg/L)	Determined concentration (µg/L)
As (50 ± 10)	SRM 3103a	Mg (15.340 ± 0.800)*	SRM 3131a	As	50 ± 10	58 ± 10
B (146 ± 25)	SRM 3107	Mn (30 ± 10)	SRM 3132	Cd	19 ± 10	< 47
Ba (59 ± 10)	SRM 3104a	Mo (99 ± 20)	SRM 3134	Cr	19 ± 10	29 ± 7
Be (19 ± 10)	SRM 3105a	Na (8.194 ± 0.500)*	SRM 3152a	Cu	21 ± 10	33 ± 7
Bi (10 ± 5)	SRM 3106	Ni (50 ± 10)	SRM 3136	Ni	50 ± 10	60 ± 8
Ca (35.363 ± 1.200)*	SRM 3109a	Pb (25 ± 10)	SRM 3128	Pb	25 ± 10	32 ± 9
Cd (19 ± 10)	SRM 3108	Se (10 ± 5)	SRM 3149	Zn	72 ± 10	87 ± 13
Co (24 ± 10)	SRM 3113	Sr (117 ± 20)	SRM 3153a			
Cr (19 ± 10)	SRM 3112a	Tl (9 ± 5)	SRM3158			
Cu (21 ± 10)	SRM 3114	V (48 ± 10)	SRM 3165			
Fe (97 ± 20)	SRM 3126a	Zn (72 ± 10)	SRM 3168a			
K (3.335 ± 0.500)*	SRM 3141a					

* concentration in mg/L.

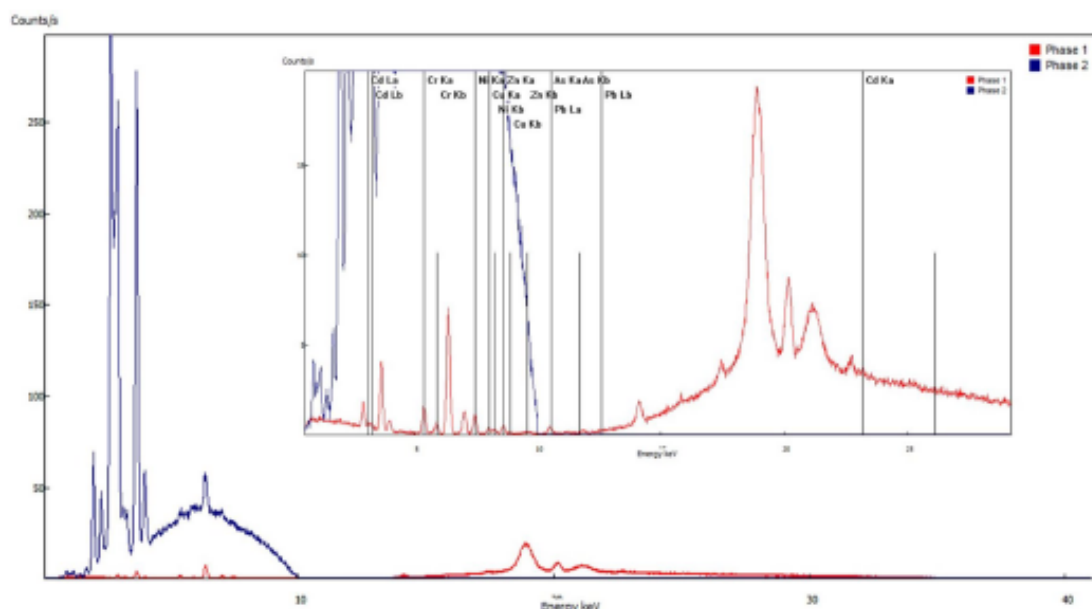


Fig. 7 Measured X-ray fluorescence (XRF) spectrum after applying the preconcentration procedure to the reference material solution. The XRF spectrum was obtained using software (Innov-X Delta Advanced, Olympus, Japan)

Verification of the methodology in field

The analysis of two samples in the mobile chemical laboratory of the Fire Rescue Service of the Czech Republic has shown that the equipment of this vehicle is adequate for performing our preconcentration

procedure in the field. The measured PTE concentrations in the samples are shown in Table 5, and the data were also obtained for comparison with the concentrations measured in the external laboratory by ICP-MS. Standard deviations for the values of the ICP-MS analysis are not shown in the table because

Table 5 Concentrations of potentially toxic elements determined in the mobile chemical laboratory and the external laboratory (the results are expressed as the means \pm standard deviations for $n=3$)

Sample number	Hazardous metal	pXRF Result ($\mu\text{g/L}$)	ICP-MS Result ($\mu\text{g/L}$)	Recovery (%)
1	Cd	< 47	< 0.011	-
	Cr	91 \pm 15	80.8	113
	Cu	< 6	< 0.008	-
	Ni	< 5	< 0.012	-
	Pb	< 22	< 0.015	-
	Zn	< 7	< 0.018	-
	As	88 \pm 13	78.4	112
2	Cd	< 47	< 0.011	-
	Cr	< 7	< 0.008	-
	Cu	90 \pm 15	80.0	113
	Ni	84 \pm 12	82.4	102
	Pb	88 \pm 13	79.2	111
	Zn	82 \pm 13	82.4	100
	As	< 9	< 0.011	-

this laboratory evaluated the results using the z -score parameter. The obtained results are satisfactory for field measurements using a portable instrument, in which a standard deviation of approximately 30% can be accepted, which is sufficient for proper evaluation of environmental accidents (Kump et al., 2005). In our work, the deviation was approximately 15%. Therefore, the verification of the preconcentration procedure is valid and applicable under the conditions of the mobile chemical laboratory.

The main advantage of our method is that it is not demanding in terms of material or instrumentation and is applicable in the field. Most of the work that determines the concentrations of hazardous metals in different matrices is performed in laboratories on benchtop instruments (Blanchet-Chouinard and Larivière, 2018; El Morabet et al., 2024; Le and Nguyen, 2024). A minority of studies determines these PTE in the field (Lenormand et al., 2022; Melquiades et al., 2011), but no work addressed real-time releases of these PTE in environmental accidents. Our method was developed specifically for the rapid field assessment. Examples of such accidents include a fire in an electroplating plant with leakage of electroplating mixtures with hazardous metals into rivers, or the leakage of heavy metals into river water during a fire of accumulation batteries from domestic photovoltaic power plants. Using our methodology, it is possible to monitor contaminants in water in real time during firefighting works. Based

on these findings, the location of the “contamination plume” can be identified and measures can be taken to prevent the spread of contamination along the length of the watercourse and minimize negative environmental impacts.

Wastewater sample analysis

The proposed preconcentration methodology was applied to real wastewater samples after a fire of accumulation batteries from domestic photovoltaic power plants. If these wastewaters had not been captured, they would have leaked into the environment. Table 6 shows the PTE concentrations determined in these wastewaters, including data obtained by method SAR. The values obtained by method SAR are within the acceptable range (95–105%). Very interesting PTE concentrations were found in the samples, which would not have been possible to determine by pXRF without the preconcentration procedure. The highest concentrations were found for lead and nickel. These two metals are commonly used in batteries (Held et al., 2022; Hu et al., 2024). The amount of PTE released into wastewater can vary depending on the type of battery and the extent of the fire. Unfortunately, it was not possible to collect samples of the water that was used to extinguish the fire. The water used to extinguish fire is usually taken from the water system. For this reason, WHO drinking water limits

Table 6 Determined concentrations of potentially toxic elements (PTE) in wastewater samples after a fire of accumulation batteries of domestic photovoltaic power plants (the results are expressed as the mean values ± standard deviations for $n=3$)

PTE	Added (µg/L)	Zbýšov		Brno		Podivín		WHO limit for drinking water (WHO, 2022)
		Concentration (µg/L)	Recovery (%)	Concentration (µg/L)	Recovery (%)	Concentration (µg/L)	Recovery (%)	
Cd	0	<47	-	<47	-	116 ± 16	-	3 µg/L.
	50	80 ± 11	-	63 ± 10	-	169 ± 14	102	
	100	132 ± 14	-	112 ± 11	-	223 ± 17	103	
Cr	0	606 ± 86	-	246 ± 34	-	144 ± 16	-	50 µg/L.
	50	667 ± 91	102	308 ± 22	104	184 ± 18	95	
	100	720 ± 77	102	340 ± 38	98	238 ± 27	98	
Cu	0	519 ± 77	-	1267 ± 156	-	1813 ± 227	-	2.0 mg/L.
	50	581 ± 79	102	1309 ± 100	99	1887 ± 225	101	
	100	635 ± 66	102	1389 ± 154	102	1955 ± 208	102	
Ni	0	1044 ± 211	-	2188 ± 212	-	1281 ± 154	-	70 µg/L.
	50	1127 ± 141	103	2216 ± 176	99	1352 ± 143	102	
	100	1153 ± 131	101	2314 ± 177	101	1368 ± 107	99	
Pb	0	1333 ± 186	-	271 ± 30	-	454 ± 62	-	10 µg/L.
	50	1371 ± 114	99	311 ± 24	97	501 ± 73	99	
	100	1403 ± 132	98	378 ± 25	102	541 ± 78	98	
Zn	0	856 ± 106	-	1482 ± 130	-	5319 ± 566	-	-
	50	885 ± 98	98	1512 ± 152	99	5322 ± 652	99	
	100	979 ± 121	102	1571 ± 158	99	5449 ± 647	101	
As	0	72 ± 5	-	97 ± 15	-	< 9	-	10 µg/L.
	50	129 ± 9	105	152 ± 16	104	54 ± 12	-	
	100	177 ± 15	103	201 ± 16	102	103 ± 11	-	

*Not specified

(WHO, 2022) are used to compare changes in water quality. Thus, as shown in Table 6, these limits were almost always exceeded, except for those for copper and zinc, for which the values were set in units of mg/L or not at all. The values determined that were below the LOD were then calculated using the SAR method. The sample from Zbýšov, after recalculation, can be expected to have a cadmium concentration of around 31 µg/L and the sample from Brno a concentration of around 13 µg/L. In the last sample from Podivín, an arsenic concentration of around 4 µg/L can be expected. This can also remove the limitation that occurs for cadmium and lead, whose LOD is higher than the WHO limit value (WHO 2022). The SAR method is based on the addition of a known amount of an analyte to the sample, which will increase its signal by the addition of a known amount of the analyte of interest (Thakur et al., 2022; Xu et al., 2012). It should be noted that fires

of accumulation batteries of domestic photovoltaic power plants do not occur frequently. If such fires do occur, it is necessary to monitor the concentrations of PTE in wastewater, as leakage of these metals can have a negative impact on the environment.

Conclusion

In this work, we developed and optimized the preconcentration procedure using agar powder as the preconcentration medium. PTE are trapped in the structure of the gel, as determined by pXRF after swelling. The pXRF settings were also optimized, which improved the LOD and LOQ of this instrument. All the preconcentration steps and analyses were performed in one XRF cup, so analyte loss was prevented. Our optimized methodology can be used in the field determination of trace concentrations of PTE in surface

water or wastewater. The determined detection limits of the preconcentration procedure were 7, 5, 6, 7, 9, 47, and 22 µg/L for Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, and Pb, respectively. The method was validated on a surface water reference material and subsequently verified in a field analysis in the mobile chemical laboratory of the Fire Rescue Service of the Czech Republic. The values obtained in the field were consistent with those obtained in the laboratory by ICP-MS. The methodology was applied to analyze of real water samples after accumulation batteries fires of domestic photovoltaic power plants and provided accurate and fast results. Field measurements can be used for water monitoring during an environmental accident, on the basis of which measures can be taken to minimize the negative impact of the accident on the environment.

Acknowledgements The authors would like to acknowledge the Fire Rescue Service of the Czech Republic for enabling the verification of the preconcentration method in their mobile emergency equipment.

Author contribution Research idea: Jiří Sýkora and Renata Komendová; Methodology: Jiří Sýkora; Pictures: Jiří Sýkora; Investigation: Jiří Sýkora and Renata Komendová; All authors reviewed the manuscript.

Funding This work was financed by the institution research number FCH-S-23-8297 from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

Data availability Data is provided within the manuscript or supplementary information files ("data.xlsx").

Declarations

Competing interests The authors declare no competing interests.

References

- Ahmad, H., Cai, C., & Liu, C. (2019). Separation and preconcentration of Pb(II) and Cd(II) from aqueous samples using hyperbranched polyethyleneimine-functionalized graphene oxide-immobilized polystyrene spherical adsorbents. *Microchemical Journal*, *145*, 833–842. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.032>
- Amaly, N., El-Moghazy, A. Y., Eweida, B., Pandey, P. K., & Sun, G. (2023). Development of sulfonated and aminated poly (ethylene-vinyl alcohol) nanofibrous membrane as a solid phase extraction matrix for trace metal ions preconcentration from dairy wastewater for direct ICP-OES analyses. *Reactive and Functional Polymers*, *184*, 105519. <https://doi.org/10.1016/j.reactfuncpolym.2023.105519>
- Angrand, R. C., Collins, G., Landrigan, P. J., & Thomas, V. M. (2022). Relation of blood lead levels and lead in gasoline: An updated systematic review. *Environmental Health*, *21*(1), 138. <https://doi.org/10.1186/s12940-022-00936-x>
- Anjos, D. C., Hernandez, F. F. F., Bañuelos, G. S., Dangi, S. R., Tirado-Corbalá, R., da Silva, F. N., & Filho, P. F. M. (2018). Microbial community and heavy metals content in soils along the Curu River in Ceará, Brazil. *Geoderma Regional*, *14*, e00173. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2018.e00173>
- Bacon, J. R., Butler, O. T., Cairns, W. R. L., Cavoura, O., Cook, J. M., Davidson, C. M., & Mertz-Kraus, R. (2024). Atomic spectrometry update – A review of advances in environmental analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *39*(1), 11–65. <https://doi.org/10.1039/D3JA90044D>
- Baranik, A., Sitko, R., Gagor, A., & Zawisza, B. (2018). Alumina/nano-graphite composite as a new nanosorbent for the selective adsorption, preconcentration, and determination of chromium in water samples by EDXRF. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *410*(29), 7793–7802. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1397-8>
- Basha, S. I., Ghosh, S., Vinothkumar, K., Ramesh, B., Kumari, P. H., Praksh, M. K. V. M., & Sukumar, E. (2020). Fumaric acid incorporated Ag/agar-agar hybrid hydrogel: A multifunctional avenue to tackle wound healing. *Materials Science and Engineering: C*, *111*, 110743. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110743>
- Bassand, C., Verin, J., Lamatsch, M., Siepmann, F., & Siepmann, J. (2022). How agarose gels surrounding PLGA implants limit swelling and slow down drug release. *Journal of Controlled Release*, *343*, 255–266. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2022.01.028>
- Behbahani, M., Tapeh, N. A. G., Mahyari, M., Pourali, A. R., Amin, B. G., & Shaabani, A. (2014). Monitoring of trace amounts of heavy metals in different food and water samples by flame atomic absorption spectrophotometer after preconcentration by amine-functionalized graphene nanosheet. *Environmental Monitoring and Assessment*, *186*(11), 7245–7257. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3924-1>
- Blanchet-Chouinard, G., & Larivière, D. (2018). Determination of Pb in environmental samples after cloud point extraction using crown ether. *Talanta*, *179*, 300–306. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.11.015>
- Boeris, P. S., Liffourrena, A. S., & Lucchesi, G. I. (2018). Aluminum biosorption using non-viable biomass of *Pseudomonas putida* immobilized in agar-agar: Performance in batch and in fixed-bed column. *Environmental Technology & Innovation*, *11*, 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.003>
- Chagas, P. M. B., de Carvalho, L. B., Caetano, A. A., Nogueira, F. G. E., Corrêa, A. D., Guimarães, I., & do R. (2018). Nanostructured oxide stabilized by chitosan: Hybrid composite as an adsorbent for the removal of chromium (VI). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *6*(1), 1008–1019. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.026>

- Da Silva, A. C., Triantafyllou, A., & Delmelle, N. (2023). Portable x-ray fluorescence calibrations: Workflow and guidelines for optimizing the analysis of geological samples. *Chemical Geology*, *623*, 121395. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121395>
- de Almeida, O. N., Luzardo, F. H. M., Amorim, F. A. C., Velasco, F. G., & González, L. N. (2018). Use of fiber-glass support in the application of dried-spot technique with dispersion liquid-liquid microextraction for the determination of Co, Cr, Cu, Ni and Pb by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *150*, 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.10.013>
- Dogenski, M., Navarro-Díaz, H. J., de Oliveira, J. V., & Ferreira, S. R. S. (2020). Properties of starch-based aerogels incorporated with agar or microcrystalline cellulose. *Food Hydrocolloids*, *108*, 106033. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106033>
- Duran, C., Tumay, S. O., Özdes, D., Serencam, H., & Bektaş, H. (2014). Simultaneous separation and preconcentration of Ni(II) and Cu(II) ions by coprecipitation without any carrier element in some food and water samples. *International Journal of Food Science & Technology*, *49*(6), 1586–1592. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12458>
- El Morabet, R., Barhazi, L., Bouhafa, S., Dahim, M. A., Khan, R. A., & Dahim, A. M. (2024). Water quality, heavy metal contamination and health risk assessment of surface water bodies of Mohammedia prefecture, Morocco. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, *6*, 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2023.12.002>
- El-Desoky, H. S., Beltagi, A. M., Ghoneim, M. M., & El-Hadad, A. I. (2022). The first utilization of graphene nano-sheets and synthesized Fe₃O₄ nanoparticles as a synergistic electrodeposition platform for simultaneous voltammetric determination of some toxic heavy metal ions in various real environmental water samples. *Microchemical Journal*, *175*, 106966. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106966>
- Etsuyankpa, M. B., Ahmad, A. S., Mustapha, S., Baba, N. M., Ndamitso, M. M., & Elabor, R. (2022). Levels of selected heavy metals in blood and urine of workers of Alkali Kongo Plaza GSM Market within Lafia Metropolis, Nasarawa State. *Nigeria. Environmental Challenges*, *9*, 100649. <https://doi.org/10.1016/j.envc.2022.100649>
- Ferreira, V. J., Virgens, F. B. S., Pires, L. N., de Dias, F. S., Lemos, V. A., & Teixeira, L. S. G. (2023). Liquid-phase extraction combined with X-ray fluorescence spectrometry for the elemental determination. *Applied Spectroscopy Reviews*, *58*(9), 610–628. <https://doi.org/10.1080/05704928.2022.2113537>
- Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., & Catalano, A. (2020). Nickel: Human health and environmental toxicology. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *17*(3), 679. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030679>
- Gerentes, D., & Teju, E. (2019). Determination of some selected heavy metals in water, *Oreochromis niloticus* and *Labeobarbus intermedius* samples from Abaya and Chamo Lakes. *Food Science and Quality Management*, *10*, 1–11. <https://doi.org/10.7176/FSQM/83-05>
- Gouda, A. A. (2016). A new coprecipitation method without carrier element for separation and preconcentration of some metal ions at trace levels in water and food samples. *Talanta*, *146*, 435–441. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.005>
- Guimarães, L. B., Teixeira, L. S. G., Amorim, F. A. C., de Dias, F., & S. (2023). Solid phase extraction combined with energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for multielement determination. *Applied Spectroscopy Reviews*, *58*(8), 545–561. <https://doi.org/10.1080/05704928.2022.2066687>
- Hahn, J., Opp, C., Evgrafova, A., Groll, M., Zitzer, N., & Laufenberg, G. (2018). Impacts of dam draining on the mobility of heavy metals and arsenic in water and basin bottom sediments of three studied dams in Germany. *Science of the Total Environment*, *640–641*, 1072–1081. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.295>
- Hashemi, P., Boroumand, J., & Fat'hi, M. R. (2004). A dual column system using agarose-based adsorbents for preconcentration and speciation of chromium in water. *Talanta*, *64*(3), 578–583. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.03.035>
- Heiden, E. S., Gore, D. B., & Stark, S. C. (2010). Transportable EDXRF analysis of environmental water samples using Amberlite IRC748 ion-exchange preconcentration. *X-Ray Spectrometry*, *39*(3), 176–183. <https://doi.org/10.1002/xrs.1244>
- Held, M., Tuchschnid, M., Zennegg, M., Figi, R., Schreiner, C., Mellert, L. D., Welte, U., Kompatscher, M., Hermann, M., & Nachev, L. (2022). Thermal runaway and fire of electric vehicle lithium-ion battery and contamination of infrastructure facility. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *165*, 112474. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112474>
- Hu, Z., Yu, B., Daigo, I., Tan, J., Sun, F., & Zhang, S. (2024). Circular economy strategies for mitigating metals shortages in electric vehicle batteries under China's carbon-neutral target. *Journal of Environmental Management*, *352*, 120079. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120079>
- Ji, W., Yang, Z., Yu, T., Yang, Q., Wen, Y., & Wu, T. (2021). Potential ecological risk assessment of heavy metals in the Fe–Mn nodules in the Karst Area of Guangxi, Southwest China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, *106*(1), 51–56. <https://doi.org/10.1007/s00128-020-02837-6>
- Jia, Y., Wang, L., Qu, Z., & Yang, Z. (2018). Distribution, contamination and accumulation of heavy metals in water, sediments, and freshwater shellfish from Liuyang River, Southern China. *Environmental Science and Pollution Research*, *25*(7), 7012–7020. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1068-x>
- Khan, M., Yilmaz, E., Sevinc, B., Sahmetlioglu, E., Shah, J., Jan, M. R., & Soylyak, M. (2016). Preparation and characterization of magnetic allylamine modified graphene oxide-poly(vinyl acetate-co-divinylbenzene) nanocomposite for vortex assisted magnetic solid phase extraction of some metal ions. *Talanta*, *146*, 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.08.032>
- Khazaeli, S., Nezamabadi, N., Rabani, M., & Panahi, H. A. (2013). A new functionalized resin and its application

- in flame atomic absorption spectrophotometric determination of trace amounts of heavy metal ions after solid phase extraction in water samples. *Microchemical Journal*, 106, 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.06.002>
- Kinuthia, G. K., Ngure, V., Beti, D., Lugalia, R., Wangila, A., & Kamau, L. (2020). Levels of heavy metals in wastewater and soil samples from open drainage channels in Nairobi, Kenya: Community health implication. *Scientific Reports*, 10(1), 8434. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65359-5>
- Kocaoba, S., Parlak, M. D., & Arisoy, M. (2021). The use of Phanerochaete chrysosporium for modification of bentonite for preconcentration and determination of heavy metals. *Journal of Analytical Science and Technology*, 12(1), 24. <https://doi.org/10.1186/s40543-021-00277-3>
- Kumar, V., Sharma, A., Kaur, P., Singh Sidhu, G. P., Bali, A. S., Bhardwaj, R., Thukral, A. K., & Cerda, A. (2019). Pollution assessment of heavy metals in soils of India and ecological risk assessment: A state-of-the-art. *Chemosphere*, 216, 449–462. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.066>
- Kump, P., Necemer, M., & Kupnic, P. (2005). Development of the quantification procedures for in situ XRF analysis. In situ applications of X ray fluorescence techniques. *IAEA-TECDOC*, 1456, 217–229.
- Le, T. V., & Nguyen, B. T. (2024). Heavy metal pollution in surface water bodies in provincial Khanh Hoa, Vietnam: Pollution and human health risk assessment, source quantification, and implications for sustainable management and development. *Environmental Pollution*, 343, 123216. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.123216>
- Lenormand, É., Kustner, C., Combroux, I., Bois, P., & Wanko, A. (2022). Diagnosing trace metals contamination in ageing stormwater constructed wetlands by portable X-ray Fluorescence Analyzer (pXRF). *Science of The Total Environment*, 844, 157097. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157097>
- Li, X., Zhou, Y., & Zhang, J. (2021). Status and associated human health risk of zinc accumulation in agricultural soils across China. *Process Safety and Environmental Protection*, 146, 867–876. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.12.017>
- Lu, J., Xu, K., Yang, J., Hao, Y., & Cheng, F. (2017). Nano iron oxide impregnated in chitosan bead as a highly efficient sorbent for Cr (VI) removal from water. *Carbohydrate Polymers*, 173, 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.070>
- Lu, Y., Gao, X., & Chen, C.-T.A. (2019). Separation and determination of colloidal trace metals in seawater by cross-flow ultrafiltration, liquid-liquid extraction and ICP-MS. *Marine Chemistry*, 215, 103685. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.103685>
- Marguf, E., Fontàs, C., Hidalgo, M., & Queralt, I. (2008). Improved instrumental sensitivity for Cd determination in aqueous solutions using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, Rh-target tube instrumentation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(11), 1329–1332. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.08.002>
- Marguf, E., Van Grieken, R., Fontàs, C., Hidalgo, M., & Queralt, I. (2010). Preconcentration methods for the analysis of liquid samples by X-ray fluorescence techniques. *Applied Spectroscopy Reviews*, 45(3), 179–205. <https://doi.org/10.1080/05704920903584198>
- Marguf, E., Hidalgo, M., Queralt, I., Van Meel, K., & Fontàs, C. (2012). Analytical capabilities of laboratory, bench-top and handheld X-ray fluorescence systems for detection of metals in aqueous samples pre-concentrated with solid-phase extraction disks. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 67, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2011.12.004>
- Marguf, E., Zawisza, B., & Sitko, R. (2014). Trace and ultratrace analysis of liquid samples by X-ray fluorescence spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 53, 73–83. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.09.009>
- Marguf, E., Queralt, I., & de Almeida, E. (2022). X-ray fluorescence spectrometry for environmental analysis: Basic principles, instrumentation, applications and recent trends. *Chemosphere*, 303, 135006. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135006>
- Matsuyama, T., Tanaka, Y., Nakae, M., Furusato, T., & Tsuji, K. (2022). High-accuracy determination of trace elements by total reflection X-ray fluorescence spectrometry using freeze-dried specimens. *The Analyst*, 147(22), 5130–5137. <https://doi.org/10.1039/D2AN01290A>
- Matsuyama, T., Tanaka, Y., Mori, Y., & Tsuji, K. (2023). High-accuracy total reflection X-ray fluorescence analysis for determining trace elements using substrate cleaned by ammonia-hydrogen peroxide mixture. *Talanta*, 265, 124808. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124808>
- Melquiades, F., Parreira, P., Yabe, M., Corazza, M., Funfas, R., & Appoloni, C. (2007). Factorial design for Fe, Cu, Zn, Se and Pb preconcentration optimization with APDC and analysis with a portable X-ray fluorescence system. *Talanta*, 73(1), 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.03.004>
- Melquiades, F. L., Parreira, P. S., Appoloni, C. R., Silva, W. D., & Lopes, F. (2011). Quantification of metals in river water using a portable EDXRF system. *Applied Radiation and Isotopes*, 69(2), 327–333. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.09.021>
- Mendil, D., Karatas, M., & Tuzen, M. (2015). Separation and preconcentration of Cu(II), Pb(II), Zn(II), Fe(III) and Cr(III) ions with coprecipitation method without carrier element and their determination in food and water samples. *Food Chemistry*, 177, 320–324. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.01.008>
- Nakano, K., Okubo, K., & Tsuji, K. (2009). Preconcentration of environmental waters by agar for XRF analysis. *Powder Diffraction*, 24(2), 135–139. <https://doi.org/10.1154/1.3132596>
- Numa Pompilio, C.-G., Francisco, C.-S., de Tulio, F. M. T., Sergio Samuel, S.-M., & Fernanda Elisa, G.-J. (2021). Heavy metals in blood, milk and cow's urine reared in irrigated areas with wastewater. *Heliyon*, 7(4), e06693. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06693>
- Nur, T., Loganathan, P., Ahmed, M. B., Johir, M. A. H., Nguyen, T. V., & Vigneswaran, S. (2019). Removing arsenic from water by coprecipitation with iron: Effect of arsenic and iron concentrations and adsorbent

- incorporation. *Chemosphere*, 226, 431–438. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.142>
- Olatibi, A. L., Aldaleeli, N. Y., Eltamimi, N., Elsayed, K. A., Abdel Ghany, N. A., & Elhassan, A. (2024). Utilizing MoO₃, MoO₃ doped Y₂O₃ for heavy metals (Hg, Pb, Cu) removal from wastewater monitored by p-XRF and LIBS techniques. *Applied Surface Science Advances*, 22, 100613. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2024.100613>
- Ozdemir, S., Kılınc, E., Acer, Ö., & Soylak, M. (2021). Simultaneous preconcentrations of Cu(II), Ni(II), and Pb(II) by SPE using E. profundum loaded onto Amberlite XAD-4. *Microchemical Journal*, 171, 106758. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106758>
- Pan, L. B., Ma, J., Wang, X. L., & Hou, H. (2016). Heavy metals in soils from a typical county in Shanxi Province, China: Levels, sources and spatial distribution. *Chemosphere*, 148, 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.049>
- Pessanha, S., Marguf, E., Carvalho, M. L., & Queralt, I. (2020). A simple and sustainable portable triaxial energy dispersive X-ray fluorescence method for in situ multielemental analysis of mining water samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 164, 105762. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105762>
- Piazza, L., & Benedetti, S. (2010). Investigation on the rheological properties of agar gels and their role on aroma release in agar/limonene solid emulsions. *Food Research International*, 43(1), 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.09.026>
- Pytlakowska, K., Matussek, M., Hachuła, B., Pilch, M., Kor-naus, K., Zubko, M., & Pisarski, W. A. (2018). Graphene oxide covalently modified with 2,2'-iminodiacetic acid for preconcentration of Cr(III), Cu(II), Zn(II) and Pb(II) from water samples prior to their determination by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part b: Atomic Spectroscopy*, 147, 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.05.023>
- Qiao, D., Li, H., Shi, W., Lu, J., Zhang, L., Zhang, B., & Jiang, F. (2022). Increasing agar content improves the sol-gel and mechanical features of starch/agar binary system. *Carbohydrate Polymers*, 278, 118906. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118906>
- Qin, J., Su, Z., Mao, Y., Liu, C., Qi, B., Fang, G., & Wang, S. (2021). Carboxyl-functionalized hollow polymer microspheres for detection of trace metal elements in complex food matrixes by ICP-MS assisted with solid-phase extraction. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208, 111729. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111729>
- Quansah, R., Armah, F. A., Essumang, D. K., Luginaah, I., Clarke, E., Marfoh, K., Cobbina, S. J., Nketiah-Amponsah, E., Namuju, P. B., Obiri, S., & Dzodzomenyo, M. (2015). Association of arsenic with adverse pregnancy outcomes/infant mortality: A systematic review and meta-analysis. *Environmental Health Perspectives*, 123(5), 412–421. <https://doi.org/10.1289/ehp.1307894>
- Ramutshatsha-Makhwedzha, D., Mbaya, R., Mavhungu, M. L., & Nomngongo, P. N. (2022). Ultrasonic assisted dispersive-solid phase extraction for preconcentration of trace metals in wastewater samples. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(5), 108187. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108187>
- Rani, G. U., Konreddy, A. K., & Mishra, S. (2018). Novel hybrid biosorbents of agar: Swelling behaviour, heavy metal ions and dye removal efficacies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 117, 902–910. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.163>
- Ranjbar, L., Yamini, Y., Saleh, A., Seidi, S., & Faraji, M. (2012). Ionic liquid based dispersive liquid-liquid micro-extraction combined with ICP-OES for the determination of trace quantities of cobalt, copper, manganese, nickel and zinc in environmental water samples. *Microchimica Acta*, 177(1–2), 119–127. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0757-2>
- Rathod, T. D., Tiwari, M., Maity, S., Sahu, S. K., & Pandit, G. G. (2018). Multi-element detection in sea water using preconcentration procedure and EDXRF technique. *Applied Radiation and Isotopes*, 135, 57–60. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.01.014>
- Reimann, C., & de Caritat, P. (2017). Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. *Science of the Total Environment*, 578, 633–648. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.010>
- Rohanifar, A., Rodriguez, L. B., Devasurendra, A. M., Alipourasiabi, N., Anderson, J. L., & Kirchoff, J. R. (2018). Solid-phase microextraction of heavy metals in natural water with a polypyrrole/carbon nanotube/1, 10-phenanthroline composite sorbent material. *Talanta*, 188, 570–577. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.05.100>
- Rohanifar, A., Alipourasiabi, N., Shyam Sunder, G. S., Lawrence, J. G., & Kirchoff, J. R. (2020). Reversible chelating polymer for determination of heavy metals by dispersive micro solid-phase extraction with ICP-MS. *Microchimica Acta*, 187(6), 1. <https://doi.org/10.1007/s00604-020-04308-5>
- Sah, D., Verma, P. K., Kandikonda, M. K., & Lakhani, A. (2019). Pollution characteristics, human health risk through multiple exposure pathways, and source apportionment of heavy metals in PM₁₀ at Indo-Gangetic site. *Urban Climate*, 27, 149–162. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2018.11.010>
- Sharafi, K., Yunesian, M., Nodehi, R. N., Mahvi, A. H., & Pirsahab, M. (2019). A systematic literature review for some toxic metals in widely consumed rice types (domestic and imported) in Iran: Human health risk assessment, uncertainty and sensitivity analysis. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 176, 64–75. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.072>
- Sorouraddin, S. M., Farajzadeh, M. A., & Dastoori, H. (2020). Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method based on a ternary deep eutectic solvent as chelating agent and extraction solvent for preconcentration of heavy metals from milk samples. *Talanta*, 208, 120485. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120485>
- Soylak, M., & Aydin, A. (2011). Determination of some heavy metals in food and environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after coprecipitation. *Food and Chemical Toxicology*, 49(6), 1242–1248. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.03.002>
- Su, H., Yang, R., Zhang, A., Li, Y., Qu, S., & Wang, X. (2017). Characteristics of trace metals and phosphorus in sea-waters offshore the Yangtze River. *Marine Pollution*

- Bulletin*, 124(2), 1020–1032. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.022>
- Sulejmanović, J., Memić, M., Šehović, E., Omanović, R., Begić, S., Pazalja, M., Ajanović, A., Azhar, O., & Sher, F. (2022). Synthesis of green nano sorbents for simultaneous preconcentration and recovery of heavy metals from water. *Chemosphere*, 296, 133971. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133971>
- Sun, J., Liang, Q., Han, Q., Zhang, X., & Ding, M. (2015). One-step synthesis of magnetic graphene oxide nanocomposite and its application in magnetic solid phase extraction of heavy metal ions from biological samples. *Talanta*, 132, 557–563. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.09.043>
- Tantray, J. A., Mansoor, S., Wani, R. F. C., & Nissa, N. U. (2023). Chapter 38 - Preparation of nutrient agar media. In *Basic Life Science Methods* (pp. 159–162). Academic Press.
- Thakur, D., Dubey, N. P., & Singh, R. (2022). A review on spike and recovery method in analytical method development and validation. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 54, 1–19. <https://doi.org/10.1080/10408347.2022.2152275>
- Tiihonen, T. E., Nissinen, T. J., Turhanen, P. A., Vepsäläinen, J. J., Riikonen, J., & Lehto, V.-P. (2022). Real-time on-site multielement analysis of environmental waters with a portable X-ray fluorescence (pXRF) system. *Analytical Chemistry*, 94(34), 11739–11744. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c01490>
- Topuz, B., & Macit, M. (2011). Solid phase extraction and preconcentration of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) in environmental samples on chemically modified Amberlite XAD-4 with a proper Schiff base. *Environmental Monitoring and Assessment*, 173(1–4), 709–722. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1417-4>
- Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M. R., & Montanarella, L. (2016). Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment International*, 88, 299–309. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.017>
- Traven, L., Marinac-Pupavac, S., Žurga, P., Linšak, Ž., Žeželj, S. P., Glad, M., Linšak, D. T., & Cenov, A. (2023). Arsenic (As), copper (Cu), zinc (Zn) and selenium (Se) in northwest Croatian seafood: A health risks assessment. *Toxicology Reports*, 11, 413–419. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2023.10.012>
- Tufekci, M., Bulut, V. N., Elvan, H., Ozdes, D., Soylak, M., & Duran, C. (2013). Determination of Pb(II), Zn(II), Cd(II), and Co(II) ions by flame atomic absorption spectrometry in food and water samples after preconcentration by coprecipitation with Mo(VI)-diethyldithiocarbamate. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(2), 1107–1115. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2618-9>
- Ullah, N., Haseeb, A., & Tuzen, M. (2023). Application of recently used green solvents in sample preparation techniques: A comprehensive review of existing trends, challenges, and future opportunities. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 54(8), 2714–2733. <https://doi.org/10.1080/10408347.2023.2197495>
- Van Grieken, R. (1982). Preconcentration methods for the analysis of water by x-ray spectrometric techniques. *Analytica Chimica Acta*, 143, 3–34. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)95486-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)95486-8)
- Wang, Q., Yu, Z., Lan, J., Liu, A., & Tian, Y. (2017). Bifunctional magnesium oxide crystal successively as adsorbent and matrix modifier for preconcentration and determination of arsenic by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 133, 412–416. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.04.004>
- Wang, J., Li, G., Zheng, P., Shata, S., Qazi, H. I. A., Lu, J., Liu, S., Tian, H., & Dong, D. (2023). Highly sensitive detection of heavy metal elements using laser-induced breakdown spectroscopy coupled with chelating resin enrichment. *Chemosensors*, 11(4), 228. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11040228>
- WHO. (2022). Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition incorporating the first and second addenda.
- Xu, J., Zhu, L.-Y., Shen, H., Zhang, H.-M., Jia, X.-B., Yan, R., Li, S.-L., & Xu, H.-X. (2012). A critical view on spike recovery for accuracy evaluation of analytical method for medicinal herbs. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 62, 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2011.12.034>
- Yamini, Y., & Safari, M. (2018). Modified magnetic nanoparticles with catechol as a selective sorbent for magnetic solid phase extraction of ultra-trace amounts of heavy metals in water and fruit samples followed by flow injection ICP-OES. *Microchemical Journal*, 143, 503–511. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.08.018>
- Yi, X., He, J., Guo, Y., Han, Z., Yang, M., Jin, J., Gu, J., Ou, M., & Xu, X. (2018). Encapsulating Fe₃O₄ into calcium alginate coated chitosan hydrochloride hydrogel beads for removal of Cu (II) and U (VI) from aqueous solutions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147, 699–707. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.036>
- Zacháry, D., Jordan, G., Völgyesi, P., Bartha, A., & Szabó, C. (2015). Urban geochemical mapping for spatial risk assessment of multisource potentially toxic elements — A case study in the city of Ajka, Hungary. *Journal of Geochemical Exploration*, 158, 186–200. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.07.015>
- Zawisza, B., Skorek, R., Stankiewicz, G., & Sitko, R. (2012). Carbon nanotubes as a solid sorbent for the preconcentration of Cr, Mn, Fe Co, Ni, Cu, Zn and Pb prior to wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Talanta*, 99, 918–923. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.07.059>
- Zawisza, B., Sitko, R., Malicka, E., & Talik, E. (2013). Graphene oxide as a solid sorbent for the preconcentration of cobalt, nickel, copper, zinc and lead prior to determination by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Analytical Methods*, 5(22), 6425. <https://doi.org/10.1039/c3ay41451e>
- Zawisza, B., Baranik, A., Malicka, E., Talik, E., & Sitko, R. (2016). Preconcentration of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Pb(II) with ethylenediamine-modified graphene oxide. *Microchimica Acta*, 183(1), 231–240. <https://doi.org/10.1007/s00604-015-1629-y>
- Zergui, A., Aledeh, M., & Hamad, S. (2022). Metallic profile of Zamzam water: Determination of minerals, metals and metalloids by ICP-MS. *Journal of Trace Elements and*

- Minerals*, 2, 100031. <https://doi.org/10.1016/j.jtemin.2022.100031>
- Zhang, Y., Luo, J., Zhang, H., Li, T., Xu, H., Sun, Y., Gu, X., Hu, X., & Gao, B. (2022). Synthesis and adsorption performance of three-dimensional gels assembled by carbon nanomaterials for heavy metal removal from water: A review. *Science of The Total Environment*, 852, 158201. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158201>
- Zhao, J., Sun, C., Li, H., Dong, X., & Zhang, X. (2020). Studies on the physicochemical properties, gelling behavior and drug release performance of agar/x-carrageenan mixed hydrogels. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 878–887. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.087>
- Zhitkovich, A. (2011). Chromium in drinking water: Sources, metabolism, and cancer risks. *Chemical Research in Toxicology*, 24(10), 1617–1629. <https://doi.org/10.1021/tx200251t>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

14.2 Publikace 2

International Journal of Environmental Science and Technology (2024) 21:5203–5218
<https://doi.org/10.1007/s13762-023-05345-2>

ORIGINAL PAPER



Determination of platinum and palladium released from autocatalysts in soil samples from different-sized urban agglomerations

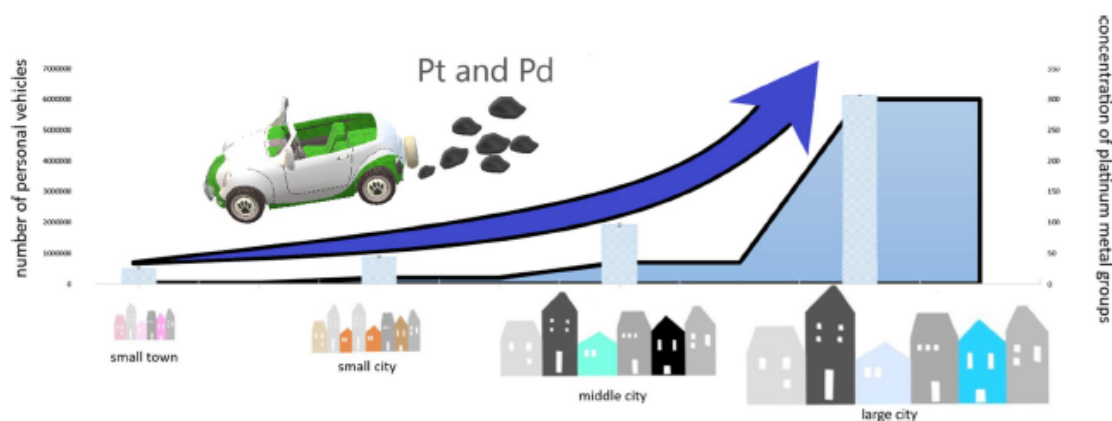
S. Ježek¹ · J. Sykora¹ · R. Komendová¹

Received: 23 June 2023 / Revised: 11 October 2023 / Accepted: 6 November 2023 / Published online: 12 January 2024
© The Author(s) under exclusive licence to Iranian Society of Environmentalists (IRSEN) and Science and Research Branch, Islamic Azad University 2023

Abstract

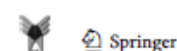
The study is focused on environmental contamination with platinum metals and compares soil samples from four European cities: Jihlava (Czechia), Brno (Czechia), Vienna (Austria) and Moscow (Russian Federation). The research was aimed at determining the amount of platinum and palladium in soils that were sampled in different urban areas of the mentioned cities. The selection of sampling points was focused on crossroads and roads with a high intensity of car traffic, especially places which are frequent traffic jams in populated agglomeration. The results of this study show that the highest concentrations of platinum and palladium in the soil are close to these roads. The greatest release occurs when cars start on in places with low air circulation, such as tunnels, crossroads or highway entrances. Based on this fact, these localizations are the most interesting for research. Concentrations above the limit are also at places with poor dispersion conditions. This work includes monitoring the amount of platinum and palladium released into the environment due to automobile traffic. The measurement showed a connection between the increased traffic situation in individual cities and the concentration of platinum and palladium in the soil matrix. Platinum and palladium values ranged in the following ranges. For Jihlava, the concentration of platinum was determined from 16.93 to 38.72 ng g⁻¹ and palladium from 2.705 to 8.452 ng g⁻¹. For Brno, the concentration of platinum was determined from 34.53 to 49.71 ng g⁻¹ and palladium 8.450–12.78 ng g⁻¹. For Vienna, the concentration of platinum was determined from 39.22 to 159.2 ng g⁻¹ and palladium 18.45–98.21 ng g⁻¹. For the Moscow center, the concentration of platinum was determined from 5.897 (background value) to 352.9 ng g⁻¹ and palladium 2.598 (background value) to 86.11 ng g⁻¹. For the Moscow circle, the concentration of platinum was determined from 249.7 to 520.9 ng g⁻¹ and palladium 91.87–180.6 ng g⁻¹. This study was created in 2021–2022.

Graphical abstract



Editorial responsibility: S. Mirkia.

Extended author information available on the last page of the article



Keywords Platinum · Palladium · Autocatalysts · Soil material · Traffic in the agglomeration · Solid-phase extraction

Introduction

Platinum and palladium occur naturally on Earth in very low concentrations; only in the mining areas, the metal content is higher, as described in Table 1. Amount of platinum and palladium in the urban environment. There is also an increased concentration of platinum and palladium near transport hubs. Both metals are used in several industries, one of the most important of which is the automotive industry. In this industry, metals are used in the production of auto-catalysts. At the same time, it is also the biggest polluter of the environment.

Autocatalysts are primarily used to convert CO, unburnt CH_x and NO_x in exhaust gases into non-toxic CO₂, H₂O and N₂ (Zhang et al. 2019a, b).

During use, the surface of catalysts is chemically, physically, rapidly changing redox conditions, high temperature and mechanically worn. This wear results in the release of platinum and palladium emissions into the environment. Depending on this fact, the highest concentration of platinum and palladium can be considered near traffic roads, mainly in larger urban agglomerations or at places with higher traffic density such as highways. Some studies estimate that up to 40% of platinum and palladium are released during the first 100,000 km driven (Wiseman et al. 2016).

The anthropogenic release of platinum and palladium from autocatalysts also depends on the type of catalyst used. The article (Palacios et al. 2000) compared the release of Pt and Pd in different types of autocatalysts at the start of operation and after 30,000 km. In this study, he compared 3 types of catalysts with different compositions of Pt and Pd. This study proved that Pt and Pd are released the most in a new car and gradually their release decreases. Compared to a new autocatalyst, emissions are reduced by up to 80–96% after driving 30,000 km.

Table 1 Amount of platinum and palladium in urban environment (Savignan et al. 2021; Zhang et al. 2019a, b)

Area	Pt $\mu\text{g kg}^{-1}$	Pd $\mu\text{g kg}^{-1}$
Rural area	<0.3–218	<0.1–656
Peri-urban area park	<0.5–228	<0.03–1.8
Peri-urban area agriculture	<0.5–124	<0.04–1.07
Urban area	<0.5–2240	<0.5–432
Roadside	<0.7–221	<1.32–662
Mining area	2.7–more than 1000	0.4–more than 1000

The fate of platinum and palladium in the environment

Autocatalysts are the main source of environmental pollution with platinum and palladium. Platinum metals are immobile on the surface of the catalyst, where they are exposed to changing chemical, physical and redox conditions that result in the wear of these catalysts. This wear and tear lead to the gradual release of the surrounding environment during the operation of the car. Platinum metals release elementary particles below 0.3 μm into the environment (Komendová et al. 2019).

In Fig. 1: regional and long-distance transport of accumulation in the environment. We can see how platinum and palladium get into the environment from autocatalysts.

Pt and Pd are emitted into the environment in the form of metal nanoparticles, which can be adsorbed on the catalyst support or parts of the exhaust gas.

Platinum and palladium in the airborne

The air is the primary component of the ecosystem into which platinum and palladium enter when released from autocatalysts.

After a certain period of time, which is dependent on climatic phenomena, platinum and palladium reach other parts of the environment by wet (precipitation) or dry deposition (caused by gravity sedimentation). Depending on climatic conditions, platinum and palladium can be transported over long distances. Platinum and palladium have also been found in central Greenland, where they reached precisely with the help of remote atmospheric transmission (Rauch et al. 2005). Table 2: concentration of platinum and palladium in airborne describes the contamination of these metals in different places in the World in the airborne.

Platinum and palladium in the soil

Pt and Pd are most often monitored in the area of busy traffic junctions. High concentrations of platinum and palladium are commonly found at these sites. However, even in locations that are not close to transport hubs, Pt and Pd can be found, of course in smaller concentrations. In urban agglomerations and near traffic transport hubs, as a result of anthropogenic activities, the physical, chemical and biological properties of soil differ significantly from natural uncontaminated soil. These unnatural soils consist of mixtures of in-situ natural products that enter the soil through

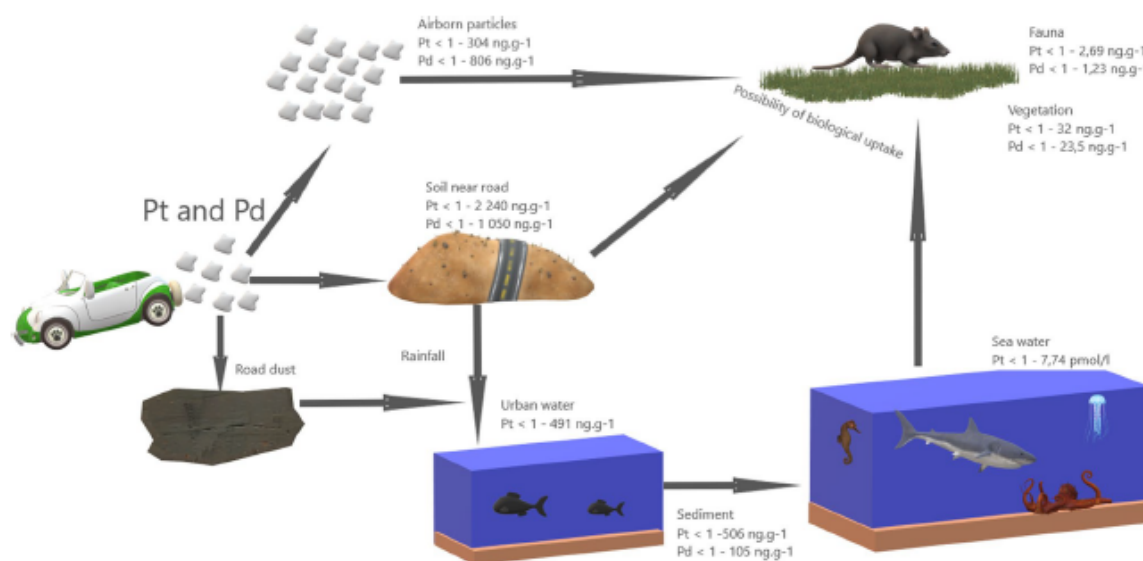


Fig. 1 Regional and long-distance transport of accumulation in the environment. Based on Tables 3, 4 and 5

Table 2 Concentration of platinum and palladium in airborne

Continent	Location	Method of determination	Concentration Pt ng m ⁻³	Concentration Pd ng m ⁻³	Reference
Asia	Kalkata, Indie	ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry)	0.86–12.3	2.7–111	Diong et al. (2016)
Europe	Beijing, China	ICP-MS	7–304	<1–24.75	Zhang et al. (2019a, b)
	Frankfurt, Germany	ICP-MS	1.2–80.9	1.2–683	Zereini et al. (2012)
	Deuselbach, Germany	ICP-MS	<1–37.5	<1–13.3	Zereini et al. (2012)
	Neuglobsow, Germany	ICP-MS	<1–19.3	<1–10.9	Zereini et al. (2012)
	Budapest, Hungary	ET AAS	–	260–860	Atilgan et al. (2012)
	Istanbul, Turkey	ET AAS	–	<1–640	Atilgan et al. (2012)
Zagreb, Croatia	ICP-MS	0.488–1.071 pg m ⁻³	3.856–5.600 pg m ⁻³	Rinkovec et al. (2018)	

weathering and anthropogenic materials of mostly unidentifiable sources (Savignan et al. 2021).

These sources can be from industry, construction activity, household waste, etc. Soil layers in urban areas have been mixed, destroyed or removed, the soil is vertically and spatially heterogeneous, it is compacted or closed under urban infrastructure, it can be enriched or contaminated with various inorganic and organic substances, the circulation of water, air and nutrients is greatly disturbed. Neutral to slightly or strongly alkaline soil pH values are also typical for urban soil, regardless of geological conditions (Gaberšek and Gosar 2021). Table 3: concentration of platinum and palladium in the soil samples present different concentrations of platinum and palladium metals in different parts of the world.

Platinum and palladium in the aquatic ecosystem

Aquatic ecosystems are anthropogenically contaminated mainly from two sources. The primary anthropogenic source is platinum and palladium-containing road dust runoff from autocatalysts. The second, relatively smaller and mostly point source, is wastewater (Brand et al. 2019). Cis-platinum is used to treat cancer. Even if hospital institutes have reliable wastewater treatment plants, platinum from treatment still enters the aquatic ecosystem. Another possibility of how they get into the aquatic ecosystem is after the patient leaves the treatment facility at home, from where platinum gets into water and sediments via wastewater (Vidmar et al. 2015).

Sediments are part of the aquatic ecosystem. It is a gravitationally settled heterogeneous system at the bottom of an

Table 3 Concentration of platinum and palladium in the soils samples

Continent	Location	Method of determination	Concentration Pt ng g ⁻¹	Concentration Pd ng g ⁻¹	References
Europe	Palermo, Italy	Voltametry	0.6–2240		Orecchio and Amorello (2011)
	Braunschweig, Germany	ICP-MS	< 1–50	< 1–43	Wichmann et al. (2007)
	Vienna, Austria	ETAAS	38–146	13–42	Limbeck et al. (2007)
	Rankweil, Austria	ICP-MS	2.8–134	< 1–24	Fritsche and Meisel (2004)
	Knittelfeld, Austria	ICP-MS	< 1–32	< 1–7	Fritsche and Meisel (2004)
	Sudost- Tangete, Austria	ICP-MS	2–39	< 1–6,5	Fritsche and Meisel (2004)
	Brno, Czechia	ET-AAS	< 1–12.8	–	Komendova and Jezek (2019)
	Sheffield, UK	ICP-MS	8–606	9–1.050	Prichard et al. (2008)
	Ulm, Germany	HR-CS-GFAAS	–	< 2–193	Leopold et al. (2017)
	Campania, Italy	ICP-MS	< 1–278.1	< 1–431.9	Zuzolo et al. (2018)
	Napoli, Italy	ICP-MS	1.6–52	8–110	Cicchella et al. (2003)
	Berlin, Germany	ICP-MS	< 1–366	< 1–75.5	Birke et al. (2018)
	Moscow, Russia	ICP-MS	88.5	34.2	Ladonin (2018)
	Australia	Perth, Australia	ICP-MS	13–440	30–420
Asia	Hong Kong, China	ICP-MS	15–160	6–107	Pan et al. (2009)
	Shanghai, China	ICP-MS	< 1–100	< 1–101	Pan et al. (2009)
	Kaohsiung, Taiwan	ICP-MS	22.9	148	Hsu et al. (2013)
America	Sao Paulo, Brazil	ICP-MS	< 1–18	< 1–58	Morcelli et al. (2005)
	Toronto, Canada	ICP-Q-MS	26–69	10–121	Wiseman et al. (2016)
	Mexico City, Mexico	ICP-MS	3.1–332.7	2.5–101.1	Morton et al. (2001)

aquatic ecosystem. Sediment is made up of a number of organic or inorganic substances of natural and anthropogenic origin (Abdulbur-Alfakhoury et al. 2021).

The ratio between these substances determines the resulting state and its physicochemical conditions (especially adsorption), which is also related to the mobility of pollutant ions. In addition to the composition, pH and temperature also have a great influence on the physicochemical conditions.

Table 4: concentration of platinum and palladium in the aquatic ecosystem describes the concentration of platinum and palladium in sediments, rivers or oceans.

Although the concentration of platinum and palladium in aquatic ecosystems is lower compared to other environmental components, they can be expected to affect aquatic fauna and flora due to their ability to bioaccumulation (Pawlak et al. 2014).

Brand et al. (2019) studied the bioaccumulation of metals in the tissues of aquatic animals—the mussel—*Dreissena polymorpha*. The mussels were exposed to platinum in tanks with a precisely monitored concentration. Concentration series were selected—1; 10; 100 and 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Only the highest concentration of 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ led to mortality after 96 h of exposure. The other concentrations did not lead to the mortality of the test samples after exposure for 96 h.

Fischer et al. (2018) studied the concentration of platinum in the Pacific Ocean as a function of depth. The results of his

study prove a conservative profile of platinum concentration in the entire water column to a depth of 4500 m. The platinum concentration ranged from 0.2 to 0.4 pmol L^{-1} . A similar study was also conducted by López-Sánchez et al. (2019). At this study, platinum was monitored in the Atlantic Ocean to a depth of 4500 m. The platinum concentration ranged from 0.11 to 0.32 pmol L^{-1} . The samples of both studies were taken in the open sea. The group of Mashio et al. (2016) focused on monitoring seawater closer to the coast. The results ranged from 0.29 to 7.74 pmol L^{-1} . It is therefore evident that platinum and probably palladium are higher near the coast.

Platinum and palladium in the fauna and flora

A significant group of monitored contaminated environmental components are plants growing near transport routes. Vegetation is suitable for use as biomonitoring. At this study Komendova (2020b), the lichen *Hypogymnia physodes* was used. In this work, the lichen was exposed for 150 days. The result of this study was the dependence of palladium accumulation on the lichen as a function of time.

Table 5: concentration of platinum and palladium in the fauna and flora present articles, which study different type of biological samples.

Table 4 Concentration of platinum and palladium in the aquatic ecosystem

Continent	Location	Method of determination	Concentration Pt ng g ⁻¹	Concentration Pd v	References
Africa	Bushveld, South Africa	ICP-MS	River sediment < 1–491		Díaz-Morales et al. (2021)
Asia	Japan, Tokyo	ICP-MS	Rain water 0.12–0.62 Pmol L ⁻¹	–	Mashio et al. (2016)
			River water 0.07–6.51 Pmol L ⁻¹		
			Sea water 0.29–7.74 Pmol L ⁻¹		
Europe	Mediterranean coast	AdCSV (adsorptive cathodic stripping voltammetry)	Sea sediment 6–15	–	Abdou et al. (2019)
	Prodelta, Portugal	AdCSV	River sediment 9.5	–	Cobelo-García et al. (2011)
	Sheffield, UK	ICP-MS	River sediment 2–64	River sediment 2–57	Prichard et al. (2008)
	Pacific Ocean	ICP-SFMS	Sea water 0.2–0.4 pmol L ⁻¹	–	Fischer et al. (2018)
	Atlantic Ocean	AdCSV	Sea water 0.11–0.32 pmol L ⁻¹	–	López-Sánchez et al. (2019)
Australia	Perth, Australia	ICP-MS	River sediment 9–103.8	River sediment 5.4–61.2	Whiteley and Murray (2003)
America	Hawaii		River sediment 4.44–506	River sediment 2.08–105	Sutherland et al. (2007)

Table 5 Concentration of platinum and palladium in the fauna and flora

Continent	Location	Method of determination	Concentration Pt ng g ⁻¹	Concentration Pd ng g ⁻¹	References
Europe	Sweden	ICP-MS	A freshwater crustacean < 1–38	–	Moldovan et al. (2001)
		ICP-MS	Sparrowhawk egg 0.54	Sparrowhawk egg 0.48	Ek et al. (2004)
		ICP-MS	Falcons part of body 0.2–2.69	Falcons part of body < 0.1–1.23	Ek et al. (2004)
		ICP-MS	Gryfalcon faeces 0.1	–	Ek et al. (2004)
	Italy	ICP-MS	Human urine 0.24–8.13 ng.L ⁻¹	Human urine 0.71–17.2 ng.L ⁻¹	Bocca et al. (2004)
		ET-AAS			
	Brno, Czechia	AdSV			
	Brno, Czechia	ET-AAS	Grass < 1–11.6	–	Komendova and Jezek (2019)
	Brno, Czechia	ET-AAS	–	Lichen 5–23.58	Komendova (2020b)
	Austria	ICP-MS	Moss < 1–32	Moss < 1–25	Zechmeister et al. (2006)

Separation and preconcentration of platinum and palladium

Platinum and palladium in soils that are polluted by anthropogenic influences, i.e., near transport hubs and in urban agglomerations, are in very low concentrations compared to other contaminants. Often such low PMG concentrations cannot be determined directly, even using the most sensitive analytical techniques with very low limit of detection

Table 6 Typical detection limit values for platinum and palladium. (Komendova 2020a; Crespo Alonso et al. 2015)

Element	Method/LOD			
	ET-AAS (µg L ⁻¹)	ICP-OES (µg L ⁻¹)	ICP-MS (ng L ⁻¹)	Voltammetry (ng L ⁻¹)
Pt	4.5	20	0.01–0.1	0.054
Pd	0.5	2	0.01–0.1	–

Table 7 List, location and type of site where soil samples were taken

City	The name of the sampling site	GPS coordinates	Type of site	Sample identification
Jihlava	Street Znojemská	49° 22' 42.0" N 15° 35' 24.6" E	Exit of city	J1
	Street Telečská	49° 23' 21.9" N 15° 34' 31.4" E	Exit of city	J2
	Street Žižkova	49° 23' 39.6" N 15° 34' 44.7" E	City street	J3
	Street Okružní	49° 24' 04.8" N 15° 36' 21.0" E	City street	J4
	Street Fritžova	49° 24' 08.7" N 15° 35' 05.5" E	City street	J5
	Street Okružní	49° 23' 53.1" N 15° 36' 30.4" E	Road crossroad	J6
	Street Břežinova	49° 24' 14.7" N 15° 35' 57.2" E	Housing estate	J7
	Street Havlíčkova	49° 24' 33.1" N 15° 35' 31.1" E	City street	J8
	Street Romana Havelky	49° 24' 37.4" N 15° 34' 47.7" E	Exit to city circle	J9
	Street Jiráskova	49° 24' 22.3" N 15° 34' 20.6" E	Exit to city circle	J10
Brno	Street Hradecká direct to center	49° 13' 47.7" N 16° 34' 47.7" E	High traffic road	B1
	Street Hradecká direct to out of city	49° 13' 48.7" N 16° 34' 49.8" E	High traffic road	B2
	Street Sportovní	49° 13' 31.3" N 16° 36' 00.2" E	City street	B3
	Street Kotlářská	49° 12' 24.3" N 16° 35' 59.8" E	City street	B4
	Street Koliště	49° 11' 47.3" N 16° 36' 54.8" E	City street	B5
	Street Poříčí	49° 11' 13.0" N 16° 35' 42.8" E	Crossroad	B6
	Street Gajdošova	49° 11' 46.7" N 16° 38' 46.3" E	City street	B7
	Tomkovo náměstí	49° 12' 49.5" N 16° 38' 11.2" E	Crossroad	B8
	Highway D2	49° 09' 23.6" N 16° 37' 48.2" E	Exit of city	B9
Vienna	Julius-Ficker straÙe	48° 15' 55.7" N 16° 27' 13.5" E	Crossroad	W1
	Wagramer straÙe	48° 14' 21.9" N 16° 25' 50.9" E	Crossroad	W2
	LassallestraÙe	48° 13' 25.5" N 16° 24' 03.8" E	City street	W3
	Weihburggasse	48° 12' 15.4" N 16° 22' 38.7" E	City street	W4
	Neubaugurtel	48° 12' 16.5" N 16° 20' 12.0" E	High traffic road	W5
	SchloÙalle	48° 11' 17.7" N 16° 18' 49.9" E	Crossroad	W6
	Rodauner straÙe	48° 08' 25.3" N 16° 15' 37.1" E	City street	W7
	Waldgasse	48° 06' 41.8" N 16° 11' 15.3" E	Park	W8
	EdelsinnstraÙe	48° 10' 21.1" N 16° 19' 22.1" E	High traffic road	W9
	Brigittenauer Lande	48° 13' 53.2" N 16° 21' 47.6" E	City street	W10
Moscow city	Akademicheskaya metro stanice	55° 41,252" N 37° 34,468" E	City street	M1
	Neskuchny sad 1	55° 42,710" N 37° 35,181" E	City street	M2
	Neskuchny sad 2	55° 42,742" N 37° 35,235" E	City street	M3
	Leninsky prospekt Gagarinovo náměstí	55° 42,621" N 37° 35,043" E	Crossroad	M4
	Dvoret's Pionerov 1	55° 42,078" N 37° 33,095" E	Park near the road	M5
	Dvoret's Pionerov 2	55° 42,036" N 37° 33,030" E	Park near the road	M6
	Vernad'skogo prospekt	55° 42,060" N 37° 32,818" E	Crossroad	M7
	Universit'sky prospekt 1	55° 42,145" N 37° 32,614" E	City street	M8
	Universit'sky prospekt 2	55° 42,140" N 37° 32,605" E	City street	M9
	University forest	55° 42,555" N 37° 32,088" E	Forest in the city	M10
Moscow city circle	MKAD 1	55° 40' 20.1" N 37° 25' 31.5" E	Large urban circle—highway	MKAD 1
	MKAD 2	55° 48' 50.5" N 37° 23' 25.1" E	Large urban circle—highway	MKAD 2
	MKAD 3	55° 53' 41.0" N 37° 30' 10.2" E	Large urban circle—highway	MKAD 3
	MKAD 4	55° 53' 43.8" N 37° 39' 43.0" E	Large urban circle—highway	MKAD 4
	MKAD 5	55° 49' 10.1" N 37° 50' 15.5" E	Large urban circle—highway	MKAD 5
	MKAD 6	55° 40' 04.3" N 37° 50' 14.9" E	Large urban circle—highway	MKAD 6
	MKAD 7	55° 34' 58.8" N 37° 42' 23.1" E	Large urban circle—highway	MKAD 7

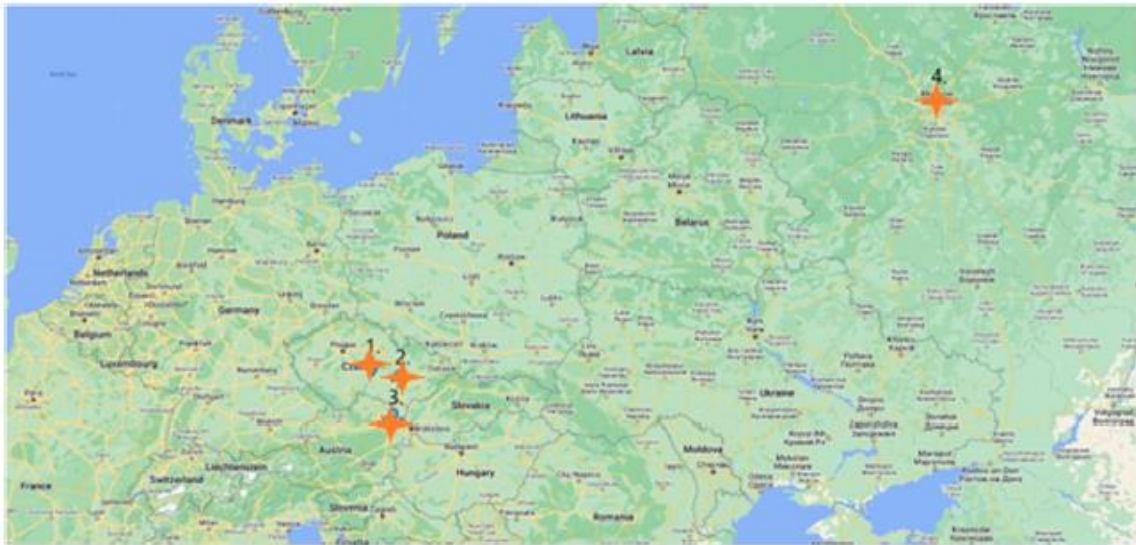


Fig. 2 Selected cities on the map. (1) Jihlava, (2) Brno, (3) Vienna, (4) Moscow

Fig. 3 Comparison of transport in city and population

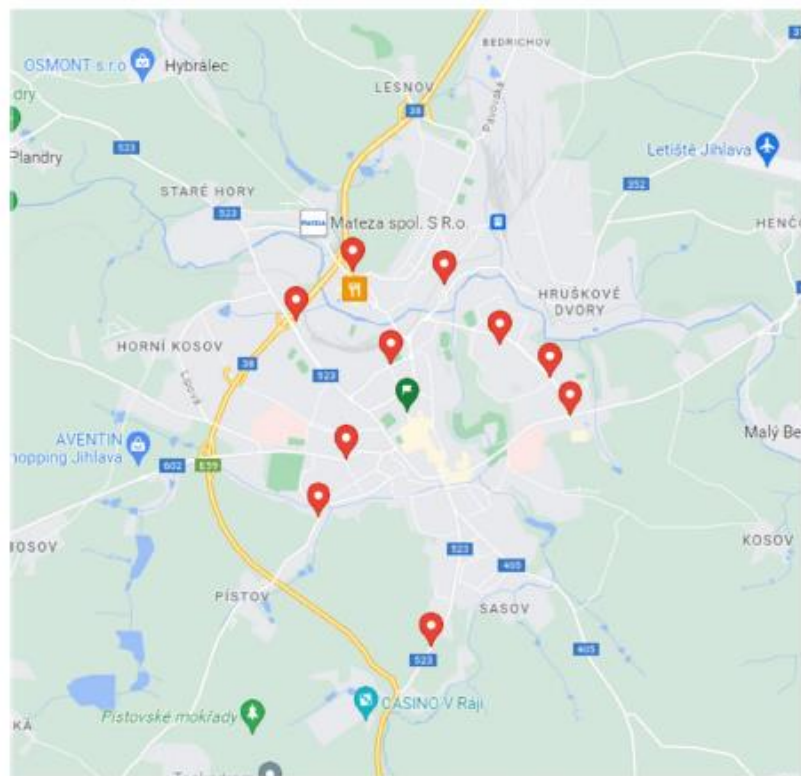
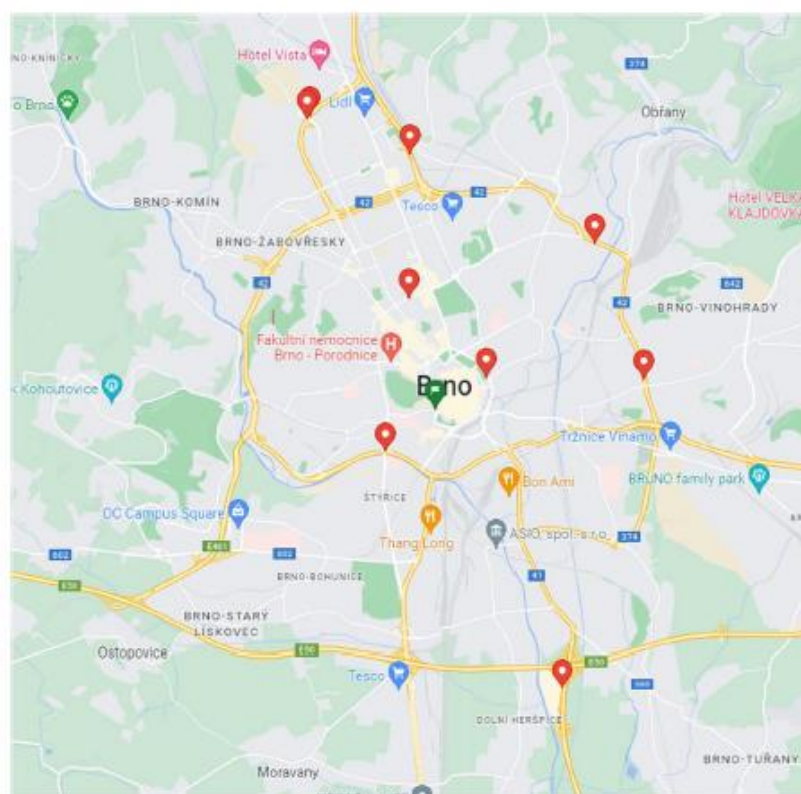


Fig. 4 Map of Jihlava with sampling points



(LOD) and limit of quantitation (LOQ) limits. For this reason, sorption techniques are used, which have the task of concentrating a specific metal to such a level that it is possible to determine the metals using more common analytical methods. One of the most effective methods of platinum and palladium concentration is the solid phase extraction (SPE) method. The advantage of this method lies in increasing the concentration of selected elements, but also their separation from the sample matrix (Komendova 2020a).

Adsorption

Metals are adsorbed on the solid phase through hydrophobic interactions or van der Waals forces.

Hydrophobic interactions occur if the solid sorbent is highly nonpolar (reversed phase). The most widespread sorbent of this type is Silicagel-C18 (which contains a saturated hydrocarbon chain—octadecyl). Polymeric reverse phases have emerged, especially copolymers of styrene and divinylbenzene, which provide additional π - π interactions when π -electrons are present in the analyte. Elution is usually performed with an organic solvent such as acetonitrile. These interactions are preferred in online systems as they are not very strong and can be broken quickly. Since most

trace element species occur in the form of ions, they cannot be captured by this type of sorbent (Camel 2003).

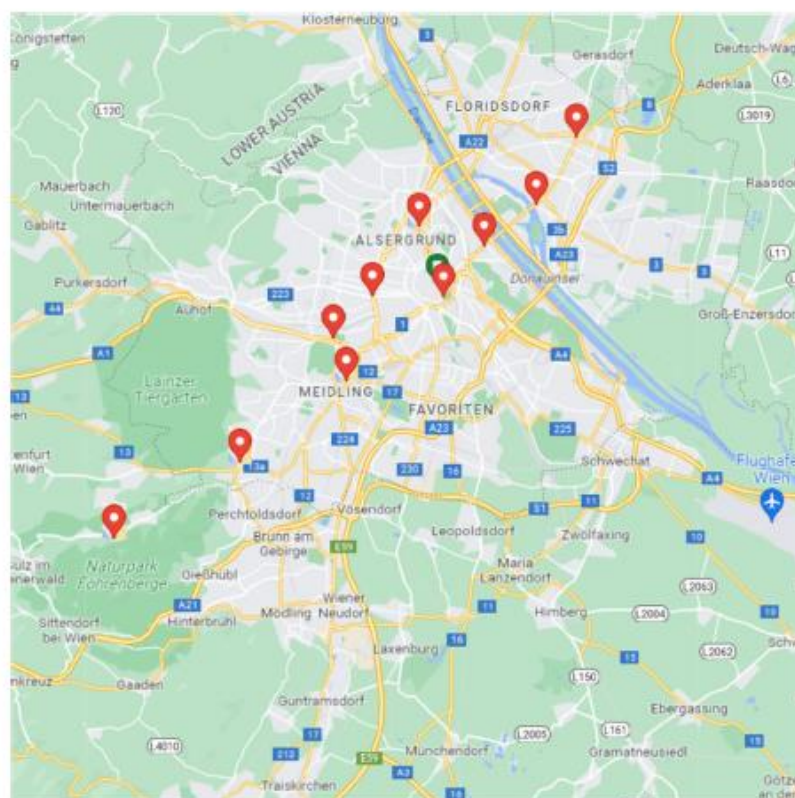
Ion pairing

If a nonpolar sorbent is used, an ion pair reagent can be added to it. Such an agent contains a polar part (for example acids) and a nonpolar part (aliphatic hydrocarbon chain). Typical ion pair reagents are quaternary ammonium salts and sodium dodecyl sulfate. The nonpolar part interacts with the nonpolar reversed-phase sorbent, while the polar part forms an ion pair with the ionic species present in the matrix (Carson 2000; Nikoloski et al. 2015).

Chelation

Some functional groups of atoms are capable of chelating trace elements. These atoms include nitrogen and sulfur. Nitrogen is present in primary, secondary, and tertiary amines, in the groups: azo, diazo, nitro, nitroso, amides, and nitriles. Sulfur is present in disulfides, thiols, thiocarbamates, and thioethers. The character of the functional group provides selectivity of the ligands with respect to trace elements (Camel 2003).

Fig. 5 Map of Brno with sampling points



Ion exchangers

This is one of the interaction variants in solid phase extraction (SPE), which uses cation–anion interactions. This is based on the electrostatic attractive forces between the charged ions of the functional group of the ion exchanger and the cation of the heavy metal, which, depending on the functional group of the ion exchanger, is either captured or passes through the ion exchanger without retention. According to the functional group used, we are able to distinguish between anionic ion exchangers and cationic ion exchangers (Nikoloski and Ang 2014).

Methods of detection

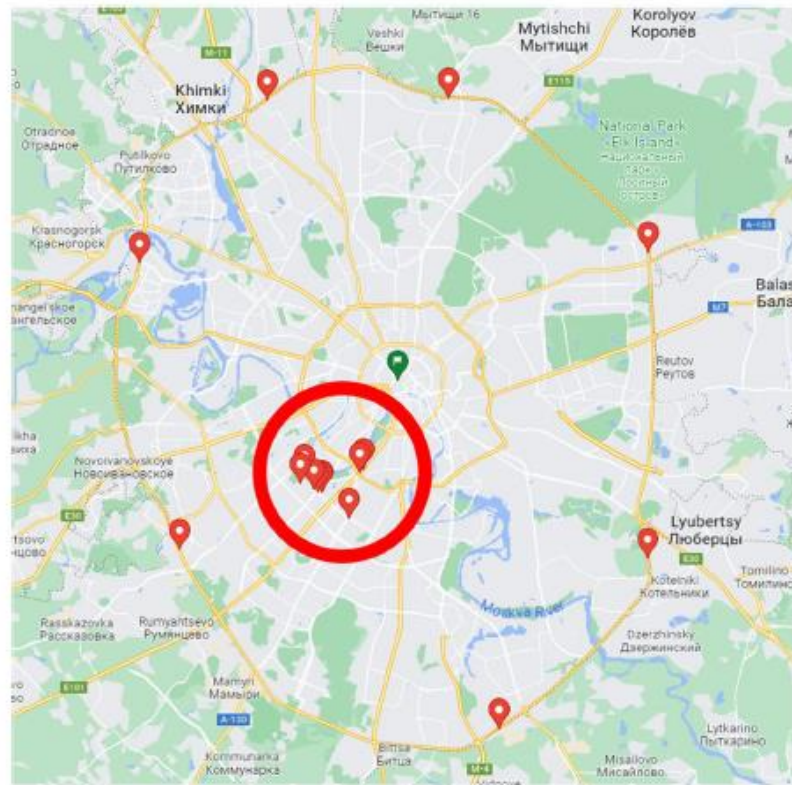
Platinum and palladium determination methods are mass spectrometry with inductively coupled plasma, atomic absorption spectrometry, atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-OES) or perhaps adsorption stripping voltammetry. Table 6 Typical detection limit values for platinum and palladium describes the difference in approximate detection limits depending on the determination method.

Materials and methods

Soil samples

Soil matrix samples were taken in close proximity to roads. Soil samples were taken at a depth of approximately 5 cm and were freed of unwanted biota. This was followed by homogenization and quaternization to a quantity of 10 g. The samples thus prepared were dried at laboratory temperature for 1 week. After drying, the samples were sieved on a Retsch sieving machine. For next step was the use of fraction size ≤ 200 μm . The sampling points from which the soil samples were taken were chosen according to the traffic density. These were busy city crossroad, city exit, city streets, highways, in construction sites where vehicles often stop, start or accelerate. But places that were far from busy road junctions were also chosen. The sampling locations are listed in Table 7. List, location and type of site where soil samples were taken. The GPS coordinates of the locations where the samples were taken are listed in the Table 7. At the same time, the type of location is indicated, which can be a crossroad, city road, expressway, park, or highway. The

Fig. 6 Map of Vienna with sampling points



samples from Moscow were divided into two types. The first type are samples from the city center and the other type were samples taken from Moscow city circle.

Characterization of the sampled cities

Cities were selected to characterize cities in units of thousand, hundred thousand and million inhabitants. The individual collection points were chosen in such a way as to characterize the most frequented places in the given city. In Fig. 2: selected cities on the map, selected cities are shown.

Sampling sites in all cities were chosen to represent the characteristics of the cities. These are residential areas of the city, busy roads, crossroads, and cities exit or parks. In Fig. 3: comparison of transport by city and population we can see the dependence between the population in the selected city and the number of passenger vehicles in the city.

Jihlava (CZE)

Jihlava is a small regional town with a population of approximately 53,000. The town has a developed transport infrastructure. Because of its location in the middle

of the highway connecting the two largest cities of the Czech Republic (Prague, Brno), Jihlava is a city with heavy traffic. The number of passenger cars in Jihlava is around 51,000. In Fig. 4: map of Jihlava with sampling points is possible to see chosen locations, which characterize traffic in Jihlava.

Brno (CZE)

The urban agglomeration of Brno is the second largest in the Czech Republic. Approximately in the center of the South Moravian region. The population is about 390,000. The city has a developed transport infrastructure and industry. The number of passenger vehicles in Brno is approximately 206 000, i.e. 1.9 per passenger vehicle. In Fig. 5: map of Brno with collection points, it is possible to see selected locations that characterize transport in Brno.

Vienna (AUT)

The capital of Austria has a population of just under 2 million. It is the largest agglomeration in Austria. The city is a transport hub for Lower Austria. There are around 5 million

Fig. 7 Map of Moscow with sampling points—city center and circle

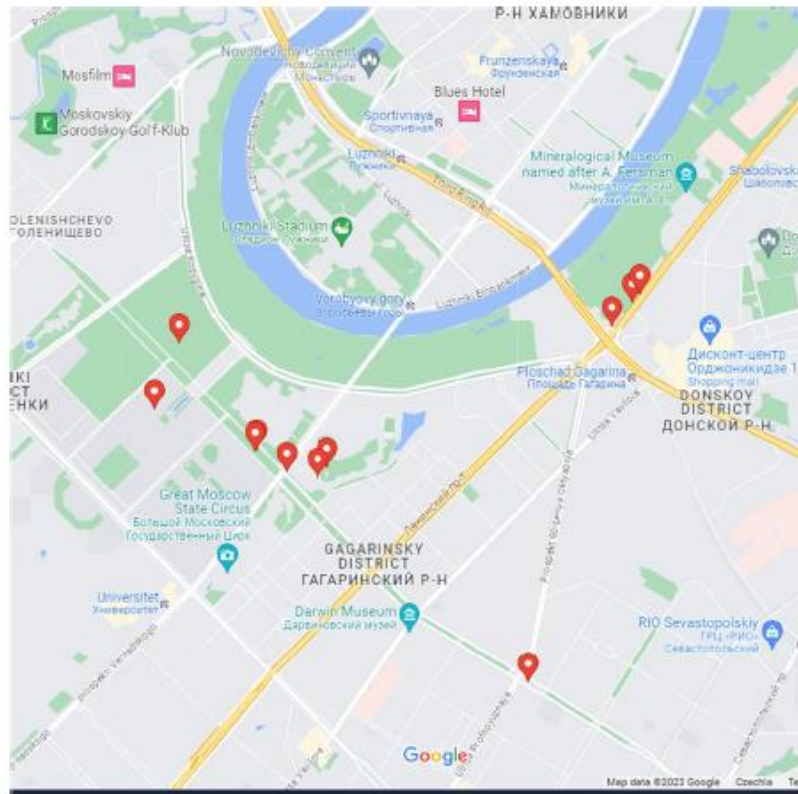


Fig. 8 Detail of city center sampling map—Moscow

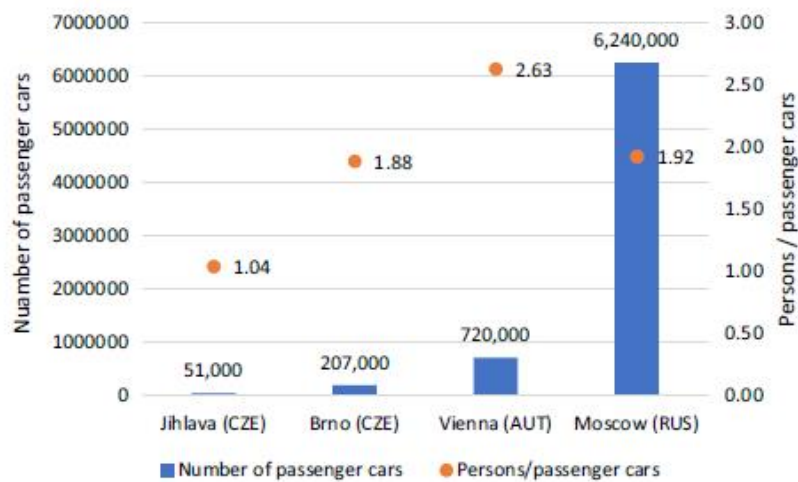


Table 9 LOD and LOQ in the determination of Pt and Pd at a given wavelength

Metal	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Wavelength (nm)
Platinum	1.131	3.411	265.9
Palladium	2.210	5.895	247.6

registered motor vehicles throughout Austria. In Vienna are registered over 700,000 cars. In Fig. 6: map of Vienna with collection points, it is possible to see selected places that characterize transport in Vienna.

Table 10 Temperature program and measurement conditions applied for ContraAA 800D

Temperature program	Temperature (°C)	Temperature rise (°C/s)	Hold time (s)	Total time (s)
Drying 1	90	5	20	34
Drying 2	105	3	20	25
Drying 3	110	2	10	12.5
Pyrolysis	950	250	10	13.4
Atomization	2300	1400	6 Pd/8 Pt	6 Pd/8 Pt
Cleaning	2400	500	4.4	4.4

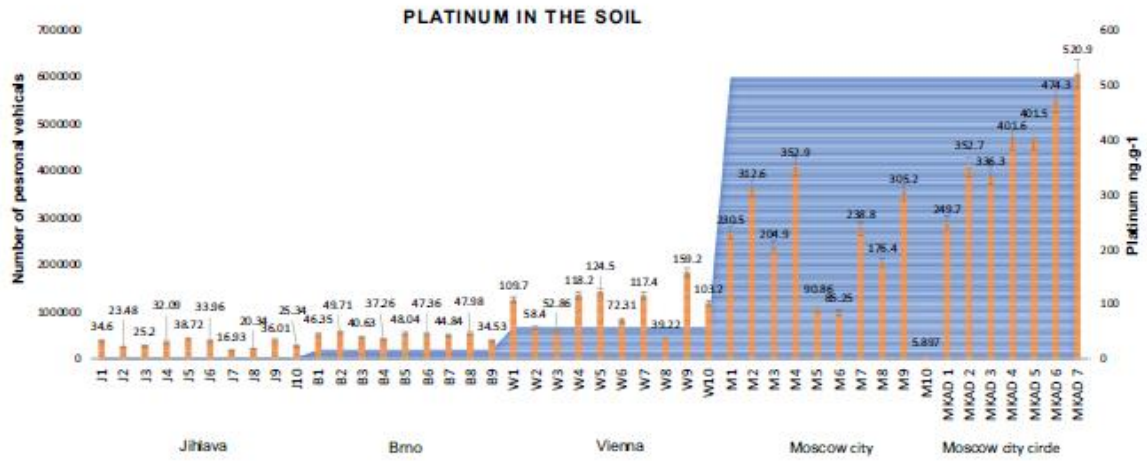


Fig. 9 Resulting platinum concentrations

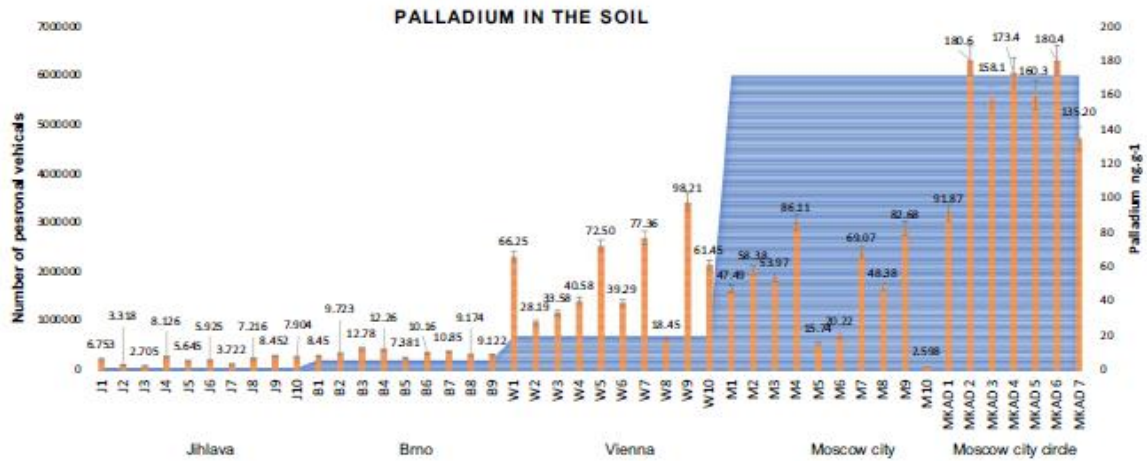


Fig. 10 Resulting palladium concentrations

Table 11 Concentration of platinum and palladium in the collected samples

City	Sample identification	Pt ng g ⁻¹	Pd ng g ⁻¹
Jihlava	J1	34.60 ± 1.73	6.753 ± 0.34
	J2	23.48 ± 1.17	3.318 ± 0.17
	J3	25.20 ± 1.26	2.705 ± 0.14
	J4	32.09 ± 1.61	8.126 ± 0.41
	J5	38.72 ± 1.94	5.645 ± 0.28
	J6	33.96 ± 1.69	5.925 ± 0.29
	J7	16.93 ± 0.84	3.722 ± 0.18
	J8	20.34 ± 1.01	7.216 ± 0.36
	J9	36.00 ± 1.80	8.452 ± 0.42
	J10	25.34 ± 1.26	7.904 ± 0.39
Brno	B1	46.35 ± 2.31	8.450 ± 0.42
	B2	49.71 ± 2.48	9.723 ± 0.48
	B3	40.63 ± 2.03	12.78 ± 0.69
	B4	37.26 ± 1.86	12.26 ± 0.61
	B5	48.04 ± 2.40	7.381 ± 0.36
	B6	47.36 ± 2.36	10.16 ± 0.50
	B7	44.84 ± 2.24	10.85 ± 0.54
	B8	47.98 ± 2.39	9.174 ± 0.45
	B9	34.53 ± 1.72	9.122 ± 0.45
Vienna	W1	109.7 ± 5.48	66.25 ± 3.31
	W2	58.40 ± 2.92	28.19 ± 1.41
	W3	52.86 ± 2.64	33.58 ± 1.67
	W4	118.2 ± 5.91	40.58 ± 2.02
	W5	124.5 ± 6.22	72.50 ± 3.62
	W6	72.31 ± 3.61	39.29 ± 1.96
	W7	117.4 ± 5.87	77.36 ± 3.86
	W8	39.22 ± 1.96	18.45 ± 0.92
	W9	159.2 ± 7.96	98.21 ± 4.91
	W10	103.2 ± 5.16	61.45 ± 3.07
Moscow city	M1	230.5 ± 11.53	47.49 ± 2.37
	M2	312.6 ± 15.63	58.38 ± 2.91
	M3	204.9 ± 10.25	53.97 ± 2.69
	M4	352.9 ± 17.65	86.11 ± 4.30
	M5	90.86 ± 4.54	15.74 ± 0.78
	M6	85.25 ± 4.26	20.22 ± 1.01
	M7	238.8 ± 11.49	69.07 ± 3.45
	M8	176.4 ± 8.82	48.38 ± 2.41
	M9	305.2 ± 15.26	82.68 ± 4.13
	M10	5.897 ± 0.29	2.598 ± 0.13
Moscow city cirlee	MKAD1	249.7 ± 12.49	91.87 ± 4.59
	MKAD2	352.7 ± 17.64	180.6 ± 9.03
	MKAD3	336.3 ± 16.82	158.1 ± 7.90
	MKAD4	401.6 ± 20.08	173.4 ± 8.67
	MKAD5	401.5 ± 20.07	160.3 ± 8.01
	MKAD6	474.3 ± 23.72	180.4 ± 9.02
	MKAD7	520.9 ± 26.05	135.2 ± 6.76

Moscow (RUS)

Moscow is the largest urban agglomeration in Russia and one of the largest on the European continent. There are currently over 6 million passenger cars in Moscow. With population growth, as residents of the Russian Federation migrate to large cities, there is also a sharp increase in passenger cars in these cities. In Fig. 7: map of Moscow with sampling points—city center and city circle present sampling points in full Moscow and Fig. 8: detail of city center sampling map—Moscow show detail near to Moscow state university (MSU).

Reagents

Hydrochloric acid 37% (HCl), Analytika spol s.r.o.

Nitric acid 67% (HNO₃), Penta.

Acetone (C₃H₆O), Penta.

Ethyl alcohol absolute p.a. (CH₃CH₂OH) PentaAcetonitril (CH₃CN),

Septonex PentaSeptonex[®]—carbaethoxypentadecyltri-methylammonium bromide (C₂₁H₄₄O₂NBr), GNB a.s., Praha.

Certified reference material (CRM) platinum, palladium of concentrate 1 ± 0,002 g L⁻¹ v 5% HCl, ASTASOL Analytika spol. s.r.o.,

Procedure

The samples were decomposed using microwave extraction. A maximum of 0.5 g was taken from the sieved samples and weighed from each sample. These samples were decomposed using microwave high-pressure extraction microwave digestion (MW) with the Ethos EASY system. Decomposition was carried out at a temperature of 180 °C for 25 min in a mixture of concentrated nitric acid and concentrated hydrochloric acid in a ratio of 1:3. After the decomposition was completed, the sample was transferred to a volumetric flask and filled to the required volume.

Preconcentration

Due to the content of interfering ions and the low concentration of platinum and palladium in the soil matrix, it is necessary to separate and concertize both metals. SPE extraction was chosen as a suitable method.

Extraction was carried out on SPE Bond Elut C-18 columns. SPE extraction is divided into 4 phase:

1. Phase is the conditioning of the sorbent with 10 ml of absolute ethanol, 10 ml of distilled water and then 10 ml Septonex[®] about concentration 0.005 mol L⁻¹.
2. Phase is the deposition of the prepared sample volume 100 ml.
3. Phase is to wash the sample with 10 ml of distilled water.
4. Phase is elution with acetonitrile in a volume of 10 ml. The eluate was evaporated on a Teflon dish and the evaporant was dissolved in 10 ml 0.1 mol L⁻¹ hydrochloric acid.

Conditions of detection

An atomic absorption spectrometer ContraAA 800D (Analytik Jena, Germany) with a graphite furnace was used for the determination of platinum and palladium. The optimized temperature programs are shown in Table 9; temperature program and measurement conditions applied for ContraAA 800D. The following parameters were optimized for the method for the determination of platinum and palladium: wavelength, temperature program, slit width and the effect of acidity on the signal. Table 8: LOD and LOQ in the determination of Pt and Pd at a given wavelength present LOD and LOQ for ContraAA 800D.

All results obtained in this study were calculated as the average of three independent results. The resulting values of platinum and palladium concentrations in real samples are given as mass concentrations.

Results and discussion

Platinum and palladium were determined in a total of 46 soil samples from 4 different-sized cities—summarized in Table 10. Concentration of platinum and palladium in the collected samples. The lowest concentrations of Pt and Pd were determined in places with the lowest incidence of automobile traffic. This is, for example, background determination in the cities of Vienna and Moscow—both parks. The concentrations varied between Pt 5.897–39.22 ng g⁻¹ and Pd 2.598–18.45 ng g⁻¹. Samples taken as background values were taken as far away from the road as possible. At the same time, the vegetation around the road, which serves as a barrier, was also taken into account. The samples from the parks were taken approximately 150 m from the road.

The highest concentrations of Pt and Pd were measured on the Moscow city circle (MKAD Moskovskaja kolcevaja avtomobilnaja doroga), which serves as the main connecting node for the city with the suburban area, as well as a transportation hub for transportation from one end to the other. Unfortunately, due to the large number of passenger cars, which is almost comparable to the Czech Republic, there are almost always queues on this thoroughfare. Traffic congestion is at its worst in the morning and evening

hours. It is then connected with the mobility of the city's inhabitants. Concentrations on MKAD ranged from 249.7 to 520.9 ng g⁻¹ Pt and 91.87–180.6 ng g⁻¹ Pd.

The concentration of Pt and Pd in cities is then directly proportional to traffic congestion. In Jihlava, which ranks among small towns, the concentration of Pt is in the range 16.93–38.72 ng g⁻¹ a Pd 3.318–8.452 ng g⁻¹. There were concentrations in Brno, which ranks among the larger cities Pt od 34.53–47.98 ng g⁻¹ a Pd 7.381–12.78 ng g⁻¹. In the Austrian metropolis of Vienna, Pt concentrations were in the range 52.86–159.2 ng g⁻¹ and Pd 28.19–98.21 ng g⁻¹. In the largest of the monitored cities, Moscow, Pt concentrations were in the range 176.4–312.6 ng g⁻¹ and Pd 15.74–86.11 ng g⁻¹. A graphical representation of the resulting values is shown in Fig. 9: resulting platinum concentrations from Fig. 10: resulting palladium concentrations.

Graphs are created based on the number of cars in a given city and the concentration of platinum or palladium.

In Vienna (marked W8) and Moscow (marked M10), background values were taken from the parks mentioned earlier in the text (Table 11).

Conclusion

The results of this study show that small, medium and large cities are exposed to platinum and palladium contamination from sources of automobile traffic. The study proves that the concentration of Pt and Pd depends very much on the intensity of car traffic and the style of driving. Soils near busy cities exit, interchanges, and highways are a significant anthropogenic source of Pt and Pd. Expressways have lower concentrations compared to crossroads. This is due to the driving style. Traffic is smoother on expressways. The traffic at crossroads is in a start/stop style. The highest concentrations were on the large city circle in Moscow. It is caused by traffic style and traffic congestion. This specific traffic artery is very congested mainly in the morning and afternoon rush hours. Even though it is an expressway, despite this, there are frequent traffic complications when vehicles drive very slowly in a start/stop style.

Already existing studies describe a negative effect on the health of the population. Even though the concentrations in the environmental components are low for drawing conclusions about the direct effect on the health of the population in areas with a high intensity of automobile traffic. Due to the ever-increasing number of cars in the world and the stricter requirements for exhaust gas emissions, it will lead to the more frequent use of platinum and palladium-based autocatalysts. For this reason, platinum and palladium will constantly be emitted into

the environment and may thus endanger the health of the population.

Acknowledgements This work was supported by the institution research number FCH-S-23-8297 from the Ministry of Education and by Youth and Sports of the Czech Republic. Many thanks to Mrs Doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D., for her leading and support during creating of this work.

Declarations

Conflict of Interest The authors have no conflicts of interest to declare that are relevant to the content of this article.

Ethical approval This article does not contain any studies with human participants or animals performed by any of the authors.

References



- Abdou M, Schäfer J, Hu R, Gil-Díaz T, Garnier C, Brach-Papa C, Chiffolleau J-F, Charmasson S, Giner F, Dutruch L, Blanc G (2019) Platinum in sediments and mussels from the northwestern Mediterranean coast: temporal and spatial aspects. *Chemosphere* 215:783–792. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.011>
- Abdulbur-Alfakhoury E, Trommter G, Brion N, Dumoulin D, Reichstädter M, Billon G, Leermakers M, Baeyens W (2021) Distribution of platinum (Pt), palladium (Pd), and rhodium (Rh) in urban tributaries of the Scheldt River assessed by diffusive gradients in thin films technique (DGT). *Sci Total Environ* 784:147075. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147075>
- Atilgan S, Akman S, Baysal A, Bakircioglu Y, Szigeti T, Óvári M, Záray G (2012) Monitoring of Pd in airborne particulates by solid sampling high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta Part B* 70:33–38. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.04.008>
- Birke M, Rauch U, Stummeyer J, Lorenz H, Keilert B (2018) A review of platinum group element (PGE) geochemistry and a study of the changes of PGE contents in the topsoil of Berlin, Germany, between 1992 and 2013. *J Geochem Explor* 187:72–96. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.09.005>
- Bocca B, Alimonti A, Cristaudo A, Cristallini E, Petrucci F, Caroli S (2004) Monitoring of the exposure to platinum-group elements for two Italian population groups through urine analysis. *Anal Chim Acta* 512(1):19–25. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.02.032>
- Brand SJ, Erasmus JH, Labuschagne M, Grabner D, Nachev M, Zimmermann S, Wepener V, Smit N, Sures B (2019) Bioaccumulation and metal-associated biomarker responses in a freshwater mussel, *Dreissena polymorpha*, following short-term platinum exposure. *Environ Pollut* 246:69–78. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.061>
- Camel V (2003) Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochim Acta Part B* 58(7):1177–1233. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00072-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00072-7)
- Carson MC (2000) Ion-pair solid-phase extraction. *J Chromatogr A* 885(1–2):343–350. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00471-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00471-4)
- Cicchella D, De Vivo B, Lima A (2003) Palladium and platinum concentration in soils from the Napoli metropolitan area, Italy: possible effects of catalytic exhausts. *Sci Total Environ* 308(1–3):121–131. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00632-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00632-0)
- Cobelo-García A, Neira P, Mil-Homens M, Caetano M (2011) Evaluation of the contamination of platinum in estuarine and coastal sediments (Tagus Estuary and Prodelta, Portugal). *Mar Pollut Bull* 62(3):646–650. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.12.018>
- Crespo Alonso M, Rigoldi A, Ibba A, Zicca L, Deplano P, Mercuri ML, Cocco P, Serpe A (2015) A simple, sensitive analytical method for platinum trace determination in human urine. *Microchem J* 122:1–4. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.03.016>
- Díaz-Morales DM, Erasmus JH, Bosch S, Nachev M, Smit NJ, Zimmermann S, Wepener V, Sures B (2021) Metal contamination and toxicity of soils and river sediments from the world's largest platinum mining area. *Environ Pollut* 286:117284. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117284>
- Diong HT, Das R, Khezri B, Srivastava B, Wang X, Sikdar PK, Webster RD (2016) Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd, Rh) concentrations in PM10 and PM2.5 from Kolkata, India. *SpringerPlus*, 5(1), 1242. <https://doi.org/10.1186/s40064-016-2854-5>
- Ek KH, Rauch S, Morrison GM, Lindberg P (2004) Platinum group elements in raptor eggs, faeces, blood, liver and kidney. *Sci Total Environ* 334–335:149–159. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.067>
- Fischer L, Smith G, Hann S, Bruland KW (2018) Ultra-trace analysis of silver and platinum in seawater by ICP-SFMS after off-line matrix separation and pre-concentration. *Mar Chem* 199:44–52. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.01.006>
- Fritsche J, Meisel T (2004) Determination of anthropogenic input of Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt in soils along Austrian motorways by isotope dilution ICP-MS. *Sci Total Environ* 325(1–3):145–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.11.019>
- Gaberšek M, Gosar M (2021) Towards a holistic approach to the geochemistry of solid inorganic particles in the urban environment. *Sci Total Environ* 763:144214. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144214>
- Hsu W-H, Jiang S-J, Sahayam AC (2013) Determination of Pd, Rh, Pt, Au in road dust by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with slurry sampling. *Anal Chim Acta* 794:15–19. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.08.001>
- Komendová R, Židek J, Berka M, Jemelková M, Řezáčová V, Conte P, Kučerík J (2019) Small-sized platinum nanoparticles in soil organic matter: Influence on water holding capacity, evaporation and structural rigidity. *Sci Total Environ* 694:133822. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133822>
- Komendova R (2020a) Recent advances in the preconcentration and determination of platinum group metals in environmental and biological samples. *TrAC, Trends Anal Chem* 122:115708. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115708>
- Komendova R (2020b) The HR-CS-GF-AAS determination and preconcentration of palladium in contaminated urban areas, especially in lichens. *Environ Pollut* 256:113468. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113468>
- Komendova R, Jezek S (2019) The distribution of platinum in the environment in large cities: a model study from Brno, Czech Republic. *Int J Environ Sci Technol* 16(7):3109–3116. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1954-x>
- Ladonin DV (2018) Platinum-group elements in soils and street dust of the southeastern administrative district of Moscow. *Eurasian Soil Sci* 51(3):268–276. <https://doi.org/10.1134/S1064229318030055>
- Leopold K, Wörle K, Schindl R, Huber L, Maier M, Schuster M (2017) Determination of traffic-related palladium in tunnel dust and roadside soil. *Sci Total Environ* 583:169–175. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.048>
- Limbeck A, Puls C, Handler M (2007) Platinum and palladium emissions from on-road vehicles in the Kaisermühlentunnel (Vienna, Austria). *Environ Sci Technol* 41(14):4938–4945. <https://doi.org/10.1021/es062675t>




- López-Sánchez DE, Cobelo-García A, Rijkenberg MJA, Gerringa LJA, de Baar HWJ (2019) New insights on the dissolved platinum behavior in the Atlantic Ocean. *Chem Geol* 511:204–211. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.003>
- Mashio AS, Obata H, Tazoe H, Tsutsumi M, I Santos AF, Gamo T (2016) Dissolved platinum in rainwater, river water and seawater around Tokyo Bay and Otsuchi Bay in Japan. *Estuarine Coast Shelf Sci* 180:160–167. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2016.07.002>
- Moldovan M, Rauch S, Gómez M, Antonia Palacios M, Morrison GM (2001) Bioaccumulation of palladium, platinum and rhodium from urban particulates and sediments by the freshwater isopod *Asellus aquaticus*. *Water Res* 35(17):4175–4183. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00136-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00136-1)
- Morcelli CPR, Figueiredo AMG, Sarkis JES, Enzweiler J, Kakazu M, Sigolo JB (2005) PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from São Paulo. *Braz Sci Total Environ* 345(1–3):81–91. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.10.018>
- Morton O, Puchelt H, Hernández E, Lounejeva E (2001) Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City. *J Geochem Explor* 72(3):223–227. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(01\)00163-7](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(01)00163-7)
- Nikoloski AN, Ang K-L (2014) Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions. *Miner Process Extr Metall Rev* 35(6):369–389. <https://doi.org/10.1080/08827508.2013.764875>
- Nikoloski AN, Ang K-L, Li D (2015) Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins. *Hydrometallurgy* 152:20–32. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.006>
- Orecchio S, Amorello D (2011) Platinum levels in urban soils from Palermo (Italy). *Anal Method Using Voltammetry Microchem J* 99(2):283–288. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.05.016>
- Palacios MA, Gómez M, Moldovan M, Gómez B (2000) Assessment of environmental contamination risk by Pt, Rh and Pd from automobile catalyst. *Microchem J* 67(1–3):105–113. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(00\)00105-3](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(00)00105-3)
- Pan S, Zhang G, Sun Y, Chakraborty P (2009) Accumulating characteristics of platinum group elements (PGE) in urban environments, China. *Sci Total Environ* 407(14):4248–4252. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.03.030>
- Pawlak J, Łodyga-Chruścińska E, Chrustowicz J (2014) Fate of platinum metals in the environment. *J Trace Elem Med Biol* 28(3):247–254. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2014.03.005>
- Prichard HM, Jackson MT, Sampson J (2008) Dispersal and accumulation of Pt, Pd and Rh derived from a roundabout in Sheffield (UK): from stream to tidal estuary. *Sci Total Environ* 401(1–3):90–99. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.03.037>
- Rauch S, Hemond HF, Barbante C, Owari M, Morrison GM, Peucker-Ehrenbrink B, Wass U (2005) Importance of automobile exhaust catalyst emissions for the deposition of platinum, palladium, and rhodium in the Northern Hemisphere. *Environ Sci Technol* 39(21):8156–8162. <https://doi.org/10.1021/es050784m>
- Rinkovec J, Pehnec G, Godec R, Davila S, Bešlić I (2018) Spatial and temporal distribution of platinum, palladium and rhodium in Zagreb air. *Sci Total Environ* 636:456–463. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.295>
- Savignan L, Faucher S, Chéry P, Lespes G (2021) Platinum group elements contamination in soils: review of the current state. *Chemosphere* 271:129517. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129517>
- Sutherland RA, Pearson DG, Ottley CJ (2007) Platinum-group elements (Ir, Pd, Pt and Rh) in road-deposited sediments in two urban watersheds. *Hawaii Appl Geochem* 22(7):1485–1501. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.04.008>
- Vidmar J, Martinčič A, Milačič R, Ščančar J (2015) Speciation of cis-platin in environmental water samples by hydrophilic interaction liquid chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta* 138:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.02.008>
- Whiteley JD, Murray F (2003) Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia. *Sci Total Environ* 317(1–3):121–135. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00359-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00359-0)
- Wichmann H, Anquandah GAK, Schmidt C, Zachmann D, Bahadir MA (2007) Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany. *Sci Total Environ* 388(1–3):121–127. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.07.064>
- Wiseman CLS, Hassan Pour Z, Zereini F (2016) Platinum group element and cerium concentrations in roadside environments in Toronto, Canada. *Chemosphere* 145:61–67. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.056>
- Zechmeister HG, Hagendorfer H, Hohenwallner D, Hanus-Ilmar A, Riss A (2006) Analyses of platinum group elements in mosses as indicators of road traffic emissions in Austria. *Atmos Environ* 40(40):7720–7732. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.08.018>
- Zereini F, Alsenz H, Wiseman CLS, Püttmann W, Reimer E, Schleyer R, Bieber E, Wallasch M (2012) Platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in airborne particulate matter in rural vs. urban areas of Germany: concentrations and spatial patterns of distribution. *Sci Total Environ* 416:261–268. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.070>
- Zhang L, Song Q, Liu Y, Xu Z (2019a) Novel approach for recovery of palladium in spent catalyst from automobile by a capture technology of eutectic copper. *J Clean Prod* 239:118093. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118093>
- Zhang L, Wang Y, Liu Y, Li Z, Li X (2019b) Variation of platinum group elements (PGE) in airborne particulate matter (PM_{2.5}) in the Beijing urban area, China: a case study of the 2014 APEC summit. *Atmos Environ* 198:70–76. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.10.044>
- Zuzolo D, Cicchella D, Doherty AL, Albanese S, Lima A, De Vivo B (2018) The distribution of precious metals (Au, Ag, Pt, and Pd) in the soils of the Campania Region (Italy). *J Geochem Explor* 192:33–44. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.03.009>

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

Authors and Affiliations

S. Ježek¹  · J. Sykora¹ · R. Komendová¹ 

✉ S. Ježek
xcjezek@fch.vut.cz

 Springer

¹ Brno University of Technology (BUT), Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Czech Republic