

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

STANOVENÍ OBSAHU PLATINY NA ÚZEMÍ MĚSTA BRNA

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. ROSTISLAV DVOŘÁK

BRNO 2014



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

STANOVENÍ OBSAHU PLATINY NA ÚZEMÍ MĚSTA BRNA

DETERMINATION OF PLATINUM IN BRNO'S AGGLOMERATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. Rostislav Dvořák

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

| | | |
|------------------------|---|----------------------------------|
| Číslo diplomové práce: | FCH-DIP0784/2013 | Akademický rok: 2013/2014 |
| Ústav: | Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí | |
| Student(ka): | Bc. Rostislav Dvořák | |
| Studijní program: | Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805) | |
| Studijní obor: | Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002) | |
| Vedoucí práce | Mgr. Renata Komendová, Ph.D. | |
| Konzultanti: | | |

Název diplomové práce:

Stanovení obsahu platiny na území města Brna

Zadání diplomové práce:

1. Zpracování podrobné literární rešerše, týkající se výskytu platiny životním prostředím a metod jejího stanovení.
2. Charakterizace používaných separačních a prekoncentračních technik při jejím stanovení ve vzorcích z životního prostředí.
3. Ověření již dříve optimalizovaných podmínek prekoncentrace metodou SPE a stanovení metodou ET-AAS.
4. Vzorkování reálných matric z území města Brna.
5. Aplikace ověřených postupů při analýze reálných vzorků.
6. Zhodnocení získaných výsledků a jejich porovnání s dosud publikovanými daty.

Termín odevzdání diplomové práce: 9.5.2014

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

Bc. Rostislav Dvořák
Student(ka)

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2014

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na stanovení platiny ve vzorcích silničního prachu a půd metodou atomové absorpční spektrometrie. V teoretické části jsou popsány základní fyzikální a chemické vlastnosti platiny, funkce platiny v automobilových konvertorech a její chování v životním prostředí. V experimentální části jsou shrnuty metody použité k rozkladům vzorků, zakoncentrování analytu a výsledky hlavních měření.

ABSTRACT

This thesis is focused on the determination of platinum in samples of road dust and soil by atomic absorption spectrometry. The theoretical part describes the basic physical and chemical properties of platinum, platinum function in automotive converters and its behavior in the environment. In the experimental section summarizes the methods used to decompositions samples, concentration of the analyte and the main results of the measurements.

KLÍČOVÁ SLOVA

Automobilový konvertor, platina, SPE, atomová absorpční spektrometrie, silniční prach, půda, tunel

KEYWORDS

Automotive converter, platinum, SPE, atomic absorption spectrometry, road dust, soil, tunnel

DVOŘÁK, R. *Stanovení obsahu platiny na území města Brna*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. XY s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval Mgr. Renatě Komendové Ph.D. za její odborné vedení při psaní této práce. Dále děkuji Ing. Hedvice Kosárové za dobře cílené rady, její pomoc a vstřícnost při práci v laboratoři a v neposlední řadě patří poděkování panu Lukáši Přichystalovi z firmy Brněnské komunikace a. s., který mi zprostředkoval vstup do prostoru tunelů ve městě Brně a umožnil tak uskutečnit odběry vzorků.

OBSAH

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Úvod..... | 7 |
| 2 | Teoretická Část | 8 |
| 2.1 | Platina, její výskyt, vlastnosti a sloučeniny..... | 8 |
| 2.2 | Sloučeniny platiny | 8 |
| 2.3 | Platina a její funkce v katalytických konvertorech..... | 10 |
| 2.4 | Transformace, transport a biodostupnost platiny v životním prostředí..... | 13 |
| 2.5 | Platina a její chování ve vodách a půdě..... | 15 |
| 2.6 | Toxicita platiny a jejích sloučenin..... | 16 |
| 2.7 | Analytické metody využívané pro stanovení platiny v životním prostředí..... | 16 |
| 2.8 | Úprava vzorku, jeho zpracování a metoda stanovení | 19 |
| 2.8.1 | Extrakce podporovaná mikrovlnným ohřevem | 19 |
| 2.8.2 | Extrakce vroucím rozpouštědlem za atmosférického tlaku..... | 19 |
| 2.8.3 | Extrakce tuhou fází SPE..... | 19 |
| 2.8.4 | Metody stanovení platiny v silničním prachu | 20 |
| 2.9 | Statistické vyhodnocení..... | 21 |
| 2.9.1 | Test homogenity rozptylů..... | 21 |
| 2.9.2 | Test linearity..... | 22 |
| 2.9.3 | Kalibrace a charakteristiky metody | 23 |
| 2.9.4 | Mez detekce..... | 23 |
| 2.9.5 | Mez stanovitelnosti | 23 |
| 3 | Cíle práce | 24 |
| 4 | Experimentální část..... | 25 |
| 4.1 | Použité přístroje a zařízení | 25 |
| 4.2 | Chemikálie a vzorky | 29 |
| 4.3 | Reálné vzorky | 29 |
| 4.4 | Volba pracovního rozsahu kalibrační řady | 31 |
| 4.5 | Postup rozkladu reálných vzorků | 31 |
| 4.6 | Postup prekoncentrace metodou SPE | 31 |
| 4.7 | Nastavení teplotního programu a ETA-AAS..... | 32 |
| 5 | Výsledky a diskuze | 33 |
| 5.1 | Kalibrační funkce | 33 |
| 5.2 | Výtěžnost a opakovatelnost metody SPE | 34 |
| 5.3 | Výsledky měření reálných vzorků..... | 34 |

| | | |
|---|---|----|
| 6 | Závěr | 36 |
| 7 | Seznam použité literatury | 37 |
| 8 | Seznam použitých zkratek a symbolů..... | 41 |
| 9 | přílohy | 42 |

1 ÚVOD

V posledních několika desetiletích významně stoupla koncentrace platiny a jejích sloučenin v životním prostředí. Děje se tak hlavně v souvislosti s houstnoucím automobilovým provozem, jelikož katalytické konvertory, tedy zařízení snižující množství toxických zplodin odcházejících z výfuku aut, pracují na bázi oxidace či redukce těchto látek a právě platina figuruje v těchto procesech jako stěžejní katalyzátor. Během jízdy se motor automobilu zahřívá a díky průchodu horkých plynů katalytickým konvertorem dochází k jeho opotřebení. To se projevuje jednak pozvolnou ztrátou jeho aktivního povrchu a jednak únikem drobných částic platiny a jejích sloučenin do životního prostředí. V přírodě je takto emitovaná platina schopna vstupovat do jeho jednotlivých složek a šířit se díky proudění vzduchu či koloběhu vody. Spolu s vodou se pak přirozeně dostává do potravního řetězce živočichů i lidí, což jak se ukazuje, může způsobovat i v takto malém množství závažné zdravotní obtíže. Je prokázáno, že kovové ionty s vysokým redoxním potenciálem, jako je právě ion platičitý, dokážou oxidovat síru v postranních řetězcích proteinů a denaturovat je. Tato vlastnost platiny může u živých organismů zapříčinit celou řadu problémů, jako je snížení integrity buněčných membrán, inhibice buněčných funkcí nebo změny v syntéze dalších proteinů a je proto zřejmé, že platina v této podobě představuje významný rizikový faktor pro lidské zdraví. [1,2]

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Platina, její výskyt, vlastnosti a sloučeniny

Platina je velice vzácným prvkem, jehož zastoupení v zemské kůře se průměrně pohybuje kolem 0,03 mg/kg. V ložiscích nacházíme platinu nejčastěji spolu s dalšími platinovými kovy a rudami niklu, železa a mědi zejména v ryzí podobě, výjimečně je však možné setkat se i s jejími arsenidy a sulfidy. Nejvýznamnější naleziště platiny jsou dnes v Jihoafrické republice, Kanadě, Rusku a Jižní Americe. [1,3]

Získ čistého kovu z rud a jeho následné odseparování od ostatních platinových kovů často vyžaduje dosti náročné postupy. Pro získání jedné unce platiny (tedy zhruba 28 gramů) musí být vytěženo asi osm tun rudy. K její izolaci bývá používána flotace po jemném namletí rudy a následná reakce s lučavkou královskou za vysoké teploty a tlaku. Problém oddělení platinových kovů od sebe navzájem je zpravidla řešen postupy, které využívají rozdílů v chemických vlastnostech těchto jednotlivých prvků. [3]

Platina je poměrně tvrdý, stříbřitě lesklý kov, jehož zbarvení je dáno nespárovaným elektronem v jejím d-orbitálu. Má kubickou, plošně centrovanou mřížku a v periodické soustavě prvků ji najdeme v šesté periodě desáté skupiny, tedy mezi typickými přechodnými prvky. V přírodě se můžeme setkat s pěti stabilními izotopy platiny, kterými jsou ^{192}Pt , ^{194}Pt , ^{195}Pt , ^{196}Pt a ^{198}Pt a jedním radioizotopem, ^{190}Pt . Typickými vlastnostmi platiny jsou její schopnost tvorby komplexních sloučenin, vysoká teplotní rezistence, ušlechtilost a odolnost vůči kyselinám. [4]

Tabulka č. 1: fyzikální vlastnosti platiny [5]

| | | |
|----|------------------------------|--------------------------------------|
| Pt | Atomové číslo | 78 |
| | Relativní atomová hmotnost | 195,0849 amu |
| | Elektronová konfigurace | $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^96s^1$ |
| | Paulingova elektronegativita | 2,28 |
| | Teplota tání | 2041,4 K |
| | Teplota varu | 4098 K |
| | Hustota | $21,45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| | Hustota při teplotě tání | $19,77 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ |
| | Registrační číslo CAS | 7440 – 06 – 4 |

2.2 Sloučeniny platiny

Oxidy

Platina vytváří dva známé oxidy, jimiž jsou oxid platnatý a oxid platičitý. Hydratovaný oxid platičitý je možné získat povařením roztoku chloridu platičitého

s uhličitanem sodným a jeho dehydratací následně vzniká samotný oxid platičitý PtO_2 , který je stálý až do teploty $650\text{ }^\circ\text{C}$. Při teplotě vyšší se rozpadá na jednotlivé složky. [4]

Sulfidy

Zahřátím směsi uhličitanu sodného, chloridu platnatého a síry lze připravit sulfid platnatý PtS , který je odolný vůči kyselinám, má jasně zelenou barvu a krystalickou strukturu. Dalším známým sulfidem je sulfid platičitý, který je možné získat vysrážením z vodných roztoků platičitých solí sulfanem. [4]

Halogenidy

Platina vytváří v oxidačních stavech +V a +VI pouze fluoridy, které jsou velmi reaktivní, což vyžaduje připravovat je za kontrolovaných podmínek, a to přímou syntézou prvků. Fluorid platičitý $(\text{PtF}_5)_4$ je nestálá látka tetramerní struktury, která snadno disproportionuje na fluorid platinový a platičitý (fluorid platinový PtF_6 je jedno z nejsilnějších oxidačních činidel). V oxidačním stavu +IV u platiny existuje již kompletní řada platičitých halogenidů PtX_4 . Fluorid platičitý PtF_4 vzniká působením fluoridu bromitého na dichlorid PtCl_2 , Ostatní platičité halogenidy se připravují z prvků. Chlorid platičitý PtCl_4 se v kyselině chlorovodíkové rozpouští za vzniku kyseliny hexachloroplatičité H_2PtCl_6 . Bromid PtBr_4 a jodid platičitý PtI_4 jsou rozpustné v organických rozpouštědlech, trihalogenidy známy nejsou. Sloučeniny platiny typu PtX_3 obsahují Pt^{II} a Pt^{IV} vždy v ekvimolárním zastoupení. Fluorid platnatý PtF_2 dosud nebyl připraven, jelikož platina v přítomnosti fluoru není schopna udržet takto nízký oxidační stupeň. Dichlorid platiny PtCl_2 je znám ve dvou izomerních formách a vzniká přímou syntézou obou prvků. Chlorid platnatý PtCl_2 se rozpouští v kyselině chlorovodíkové za vzniku $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Bromid PtBr_2 a jodid platnatý PtI_2 vznikají termickým rozkladem platičitých tetrahalogenidů, ale jsou velmi nestálé. [4,6]

Komplexní sloučeniny

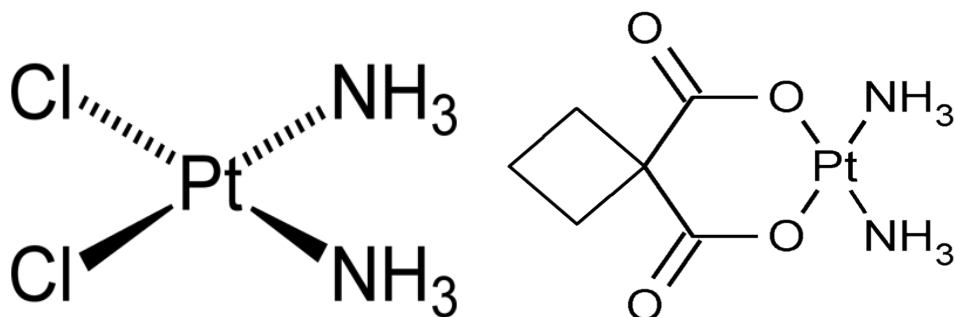
Platina vytváří v oxidačních stavech +V a +VI několik komplexů s fluorem a kyslíkem $[\text{PtF}_6]^-$, PtOF_3 . Již více jejích komplexů existuje v oxidačním stavu +IV. Tyto komplexy jsou bez výjimky oktaedrické a mají diamagnetické vlastnosti. Platičité komplexy jsou také termodynamicky stabilní a tvoří plynulou řadu od $[\text{PtX}_6]^{2-}$ přes $[\text{PtX}_4\text{L}_2]$ až po $[\text{PtL}_6]^{4+}$ ($\text{X} = \text{halogen}, \text{CN}^-, \text{SCN}^-, \text{L} = \text{NH}_3, \text{aminy}$). Kyselina hexachloroplatičítá $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se připravuje rozpouštěním platinové houby v lučavce královské a následně několikerým odpařením produktu s kyselinou chlorovodíkovou. Hexachloroplatičitan draselný $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, který se neochotně rozpouští, poskytuje po redukci hydrazinem tetrachloroplatnatan draselný $\text{K}_2[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$, sloužící pro přípravu dalších platnatých komplexů. Komplexy, v nichž by platina vystupovala v oxidačním stavu +III zatím nebyly identifikovány. [4,6]

Organické sloučeniny

Co se týká organických sloučenin platiny, nejsou známy jednoduché alkyl a aryl deriváty se σ vazbami kov-uhlík, jelikož jejich stabilizace vyžaduje přítomnost π -akceptorových ligandů.

Nejvýznamnější z organokovových sloučenin platiny karbonyly a metalloceny. Tetramerní sloučeniny platiny $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{X}(\text{CH}_3)_3]_4$ mají čtyři atomy platiny umístěny ve vrcholech krychle spojeny trojitými halogenidovými můstky. Přípravují se reakcí Grignardových činidel s chloridem platičitým v benzenu. Mezi vůbec nejznámější komplexy platiny patří $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ a $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Existují však i komplexy platiny s vyššími alkeny, kterých se využívá ke katalytické oxidaci alkenů. [4,6]

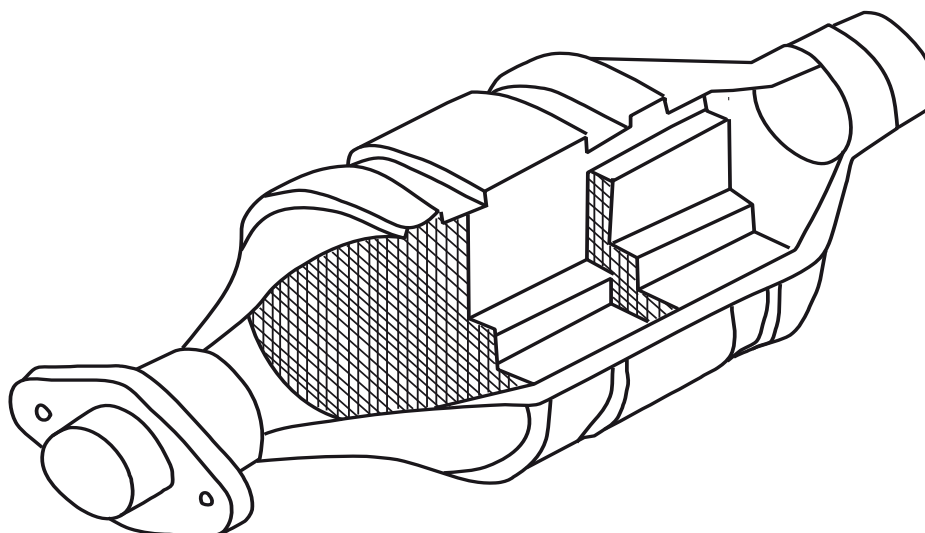
Tyto sloučeniny platiny hrají významnou roli také ve farmacii, kde se jich coby látek s cytostatickými účinky využívá k léčbě nádorových onemocnění a homeoblastóz. Jejich účinek spočívá v zastavení růstu buněk, což postihne samotný nádor, ale i zdravé buňky (nespecifický účinek). Nejznámějšími sloučeninami z této skupiny je cisplatina a karboplatina. [4,7]



Obrázek č. 1: *strukturní vzorec cisplatiny (vlevo) a karboplatiny (vpravo)*[8]

2.3 Platina a její funkce v katalytických konvertorech

Katalytický konvertor je zařízení schopné převádět toxické zplodiny spalovacího procesu na plyny méně škodlivé, a to za pomoci oxidačně redukčních pochodů, k nimž zde dochází. Ve výfukových systémech se začal hojně objevovat v osmdesátých letech dvacátého století. Prvním vyvinutým typem autokatalyzátoru byl tzv. dvoucestný konvertor, kterým byla osazena řada amerických automobilů již v roce 1975. Tento konvertor byl schopen převést oxid uhelnatý a zbytky uhlovodíků na oxid uhličitý a vodu. Potíže spojené s eliminací oxidů dusíku ze směsi byly odstraněny až v roce 1981, kdy se na trhu objevil trojcestný typ tohoto zařízení. [9,10]



Obrázek č. 2: průřez katalytickým konvertorem[11]

Tělo katalyzátoru je tvořeno nosičem z keramiky nebo legované oceli uspořádané do tenkých, šestihranných trubiček tak, že na příčném řezu připomíná včelí plástev (z důvodu dosažení co možná největší vnitřní směnné plochy). Povrch keramického či kovového nosiče je pokryt vrstvou porézní aluminy, na níž je ukotvena samotná katalytická vrstva tvořená nejčastěji platinovými kovy v různých poměrech. Nejvíce využívaná je v tomto odvětví platina, která však není schopna katalýzy všech potřebných reakcí a proto je v katalyzátoru kombinována s dalšími vzácnými kovy (nevýhodou platiny je také její vysoká cena). Vedle platiny se hojně využívá palladium a rhodium, kdy palladium funguje jako katalyzátor pro oxidační reakce, rhodium pro reakce redukční. Celá tato aktivní část konvertoru je uzavřena v kovové kazetě, která umožňuje napojení autokatalyzátoru na výfukové potrubí a chrání jeho útroby před mechanickým poškozením. [9]

Jak už bylo zmíněno, nejpodstatnějším ukazatelem, podle něhož autokatalyzátory rozdělujeme je jejich schopnost odbourávání zplodin a způsob, kterým se tak děje.

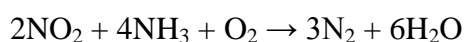
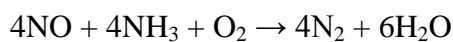
Dvoucestný katalytický konvertor, také označovaný jako oxidační, plní souběžně dva úkoly, kterými jsou převedení oxidu uhelnatého na oxid uhličitý a zbylých uhlovodíků na oxid uhličitý a vodu. Tento typ konvertoru je využíván ke snižování emisí produkovaných vznětovými motory.

Oxidace oxidu uhelnatého na oxid uhličitý: $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$

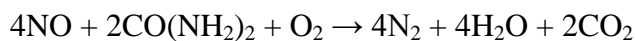
Oxidace uhlovodíků na oxid uhličitý a vodu: $\text{C}_x\text{H}_{2x+2} + [(3x+1)/2] \text{O}_2 \rightarrow x\text{CO}_2 + (x+1) \text{H}_2\text{O}$

Nedostatkem tohoto typu konvertoru je jeho neschopnost odbourávat oxidy dusíku ze směsi, což bývá alespoň částečně vytěsněno některou z dostupných technologií, které tento problém řeší. U objemově menších diesellových motorů se nejčastěji využívá tzv. technologie

EGR, tedy exhaust gas recirculation, která spočívá v zavádění již vyhořelé palivové směsi chudší na obsah kyslíku zpět do motoru a mísí ji s palivem novým, díky čemuž, právě v důsledku menšího množství kyslíku vzniká méně oxidů dusíku. S tím je však spojen také vznik pevných částic (sazí), které je nutno z výfukových plynů odseparovat. K tomu se využívá tzv. filtr pevných částic (DPF – diesel particulate filter), který je nedílnou součástí výfukového systému vznětových motorů osobních automobilů. Další možnost, jak odstranit oxidy dusíku ze směsi je použití technologie SCR, tedy selective catalytic reduction, která využívá reakce močoviny nebo amoniaku s horkými spaliny. Roztok těchto látek je přímo vstříkovan do prostoru vedení zplodin a za vysokých teplot (cca 450 °C) zde dochází k následujícím procesům:

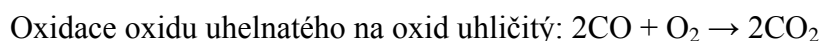


V případě použití močoviny vypadá celý proces následovně:



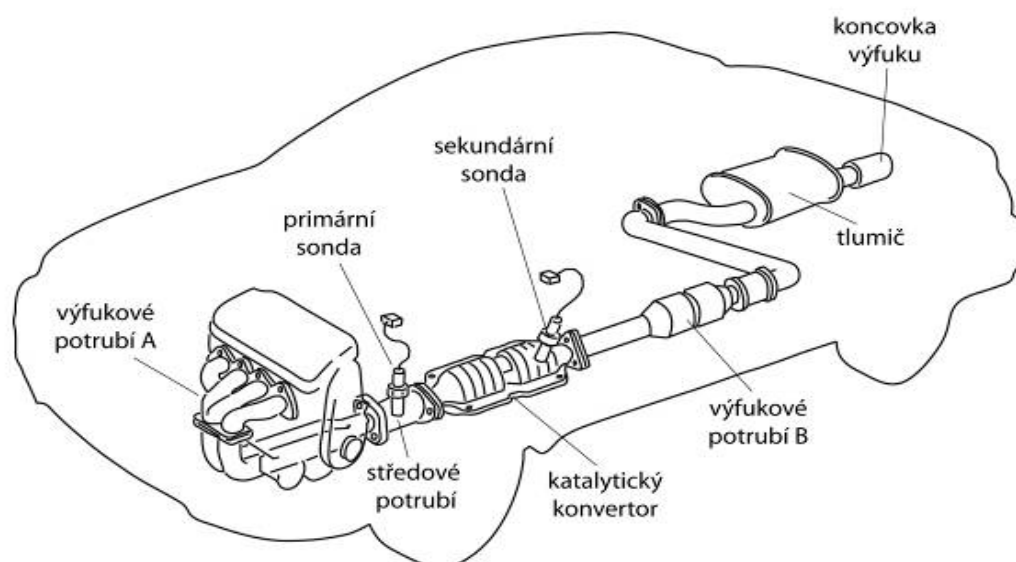
Další eventualita pro odstraňování NO_x , jejíž možnosti jsou spíše předmětem výzkumu, je adsorpční filtr, fungující na bázi zeolitů. Toto zařízení již bylo nainstalováno i do některých sériově vyráběných automobilů, ale jeho výroba je drahá a regenerace problematická.

Třicestný katalytický konvertor je vedle odstranění oxidu uhelnatého a nespálených uhlovodíků schopen ze směsi přímo odstranit také oxidy dusíku. Děje se tak v následujících krocích:



Má-li konvertor plnit tyto úkoly, je důležité, aby palivová směs obsahovala stechiometricky přesné množství kyslíku. O to se stará zpětnovazebná kyslíková sonda, označovaná jako lambda sonda a řídicí jednotka motoru, která směřuje palivo se vzduchem v poměru, který se pohybuje v intervalu 14,6 – 14,8 dílů vzduchu, ku jednomu dílu paliva. Dalším předpokladem správné funkce katalyzátoru je jeho zahřátí na provozní teplotu. Nejefektivněji pracuje toto zařízení v teplotním rozmezí 600 – 700 °C a za těchto podmínek je schopno katalýzy výše uvedených reakcí s vyšší než 90% účinností. To platí pro oba typy katalytických konvertorů. Vyšší únik emisí ze spalovacího motoru v době před jeho zahřátím by mohly řešit nově vznikající katalytické konvertory, které mají ve své struktuře zabudovány zeolity. Ty umí sorbovat toxické složky výfukových plynů v době, kdy konvertor nemá potřebnou teplotu a po jeho zahřátí dojde k jejich desorpci a následné oxidaci/redukci.

Věda neustále odhaluje možnosti použití dalších materiálů, které by v katalytických procesech, odehrávajících se v automobilových konvertorech, mohly suplovat platinové kovy, ale v praxi zatím tak významné uplatnění nenalezly. [9,10,12,13,14]



Obrázek č. 3: umístění katalytického konvertoru ve výfukovém systému automobilu [15]

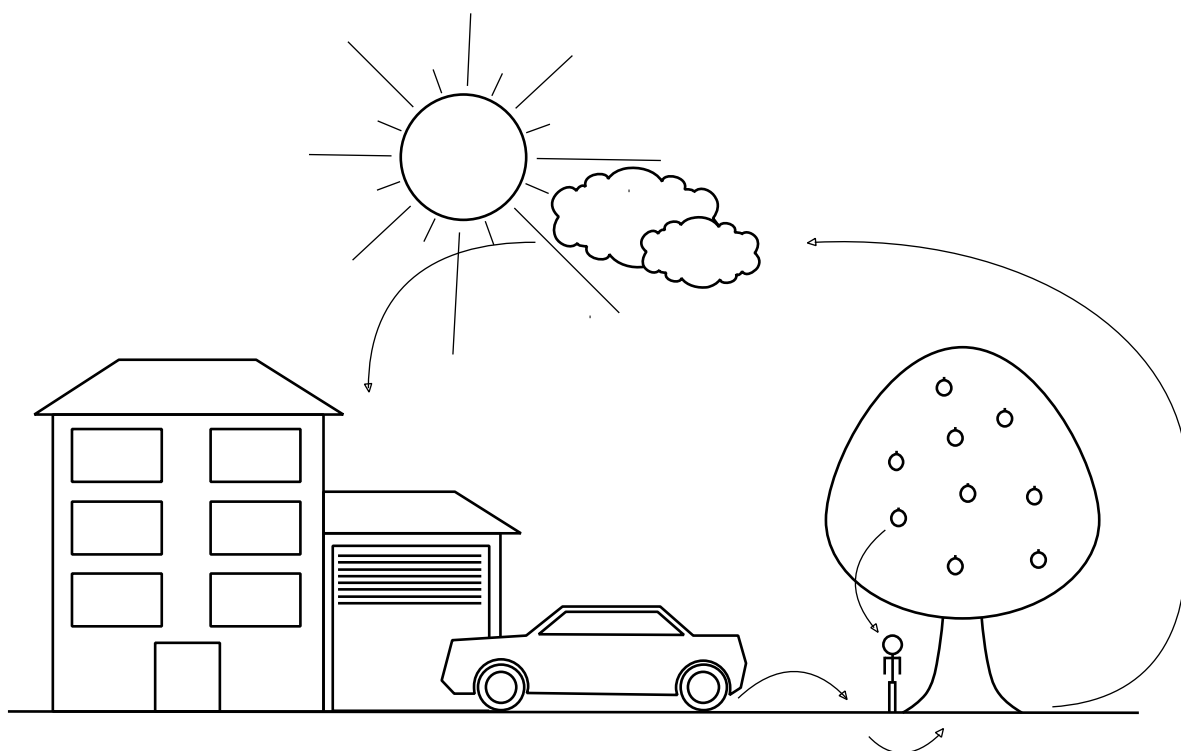
2.4 Transformace, transport a biodostupnost platiny v životním prostředí

O mobilitě, biodostupnosti i schopnosti přeměny platiny emitované výfukovým systémem automobilů, rozhoduje její rozpustnost ve vodě, která hraje v životním prostředí stěžejní roli. Jak se dá předpokládat, řada výzkumů potvrdila, že platina, která je v silničním prachu obsažena v různých formách (oxidy, chloridy, kovová platina), je ve vodě rozpustná zejména v závislosti na jejím pH a také přítomnosti iontů ve vodě obsažených. Největší podíl platiny se rozpustil ve vodě o $\text{pH} \approx 1$, asi 0,5 % veškeré platiny. V dešťové vodě, jejíž pH se průměrně pohybuje v intervalu mezi 5 až 8, byla rozpustnost platiny v silničním prachu určena na 0,01 – 0,025 %. Bylo však také prokázáno, že přítomnost síry ve vodě či půdě rozpustnost platiny pozitivně ovlivní a existují proto výzkumy, které uvádí rozpustnost platiny obsažené v drobných prachových částicích až v desetiprocentní míře. Co se týká rozpustnosti platiny v organických rozpouštědlech, je významně nižší. [16,17]

Aby věda získala informace o biodostupnosti platiny emitované automobilovou dopravou, bylo třeba provést některé experimenty, které nám tyto údaje poskytly. Zřejmě nejpodstatnější bylo zjistit, v jaké míře dovede platina přejít spolu s živným roztokem do pletiva rostlin a zakomponovat se do něj. V jednom z pokusů, který měl za úkol tuto vlastnost platiny odhalit, bylo pěstování travin v půdě obohacené o prach získaný z katalytických

konvertorů. Po půl roce růstu těchto rostlin bylo zjištěno, že asi 0,5 % veškeré platiny přešlo do jejich těl, zatímco zbytek zůstal imobilizován v půdě, pravděpodobně zásluhou huminových kyselin. Při rozboru jednotlivých částí rostlin použitých v tomto i dalších experimentech bylo zjištěno, že většina platiny se kumuluje v oblasti kořenového balu, kde rostlina shromažďuje většinu zásobních látek. Jako biologicky nejdostupnější sloučeniny platiny se pro rostliny ukázaly její dusičnany. [16,17]

Co se týká biodostupnosti platiny pro živočichy, platí, že jak u bezobratlých, tak u obratlovců dokáže platina vstoupit do jejich organismu v mnohem větší míře než je tomu u rostlin. Míra akumulace pro akvatické organismy je přirozeně závislá na koncentraci platiny v prostředí a době expozice, ale totéž v podstatě platí i pro organismy terestrické. U potkanů bylo zjištěno, že až 30 % platiny, obsažené v silničním prachu, který při procesu respirace ulpěl na povrchu jejich plic, přešlo do jejich organismu a ačkoli bylo více než 85% platiny následně vyloučeno močí, zůstal nemalý podíl asi 12% z celkového množství dostupné platiny v jejich játrech a ledvinách. Jako příčina akumulace platiny v těle živočichů se stejně jako u rostlin udává její schopnost vázat se na proteiny a je prokázáno, že platina v oxidačním stavu Pt^{IV} je biologicky významně dostupnější než Pt^{II} . [18]



Obrázek č. 4: šíření emitované platiny v životním prostředí zprostředkované koloběhem vody

Pokud jde o transport emitované platiny do životního prostředí, je celý děj závislý především na koloběhu vody. Prachové částice s obsahem platiny opouštějí výfukový systém automobilů se deponují na povrch silnic či vegetaci v jejich okolí v závislosti

na rozptylových podmínkách. Spolu s dešťovou vodou jsou pak prachové částice odnášeny do kanalizační sítě (ve městech), vodotečí a vodních nádrží, nebo dochází k jejich průsaku do podzemních vod. Menší, zejména ve vodě lépe rozpustný podíl platiny vstupuje díky odparu těchto vod do atmosféry, což vysvětluje kontaminovaná jezera či ledovce tímto prvkem i v oblastech odlehlých lidské civilizaci. Platina, která se touto formou dostává do životního prostředí, bývá zakoncentrována nejčastěji ve vodních sedimentech a je prokázáno, že v těchto podmínkách dokáže v hojné míře přetransformovat do organických sloučenin, které jsou mnohdy složkou potravy nižších organismů, čímž dochází k její remobilizaci a vstupu do potravního řetězce. [16,19]

2.5 Platina a její chování ve vodách a půdě

Díky vlivu klimatických podmínek a početné lidské civilizaci, která je v dnešní době zcela závislá na automobilové dopravě, můžeme platinu ve vyšších koncentracích než je přirozené, nalézt ve všech složkách životního prostředí. V první fázi (po emisi výfukovým potrubím) přichází platina do kontaktu s povrchem silnic, vegetace, půdy či zástavby, která se v okolí komunikace nachází. Zde můžeme platinu nalézt v silničním prachu, který je tvořen velmi jemnými částicemi a koncentrace platiny v něm mnohdy dosahuje až 100 ng/g. Platina v této podobě je v období srážek smývána s povrchu a spolu s vodou odtéká do kanalizací, vodotečí, nebo se vsakuje do okolní půdy, kde dochází k jejímu zakoncentrování. Je prokázáno, že s rostoucí vzdáleností od frekventovaných komunikací koncentrace platiny v půdě klesá a totéž platí i s rostoucí hloubkou půdní vrstvy. Výzkum provedený Schäferem a Pucheltem prokázal, že 78,6 % veškeré platiny, která spolu s tekoucí vodou vstupuje do půdy, zůstává v její svrchní vrstvě o mocnosti zhruba 4 cm. Tento poznatek poukazuje na to, že půda hraje velmi významnou roli dekontaminačního média, které je schopno imobilizovat řadu těžkých kovů. [16,20,21]

Pokud jde o koncentraci platiny v hydrosféře, dá se říci, že je doposud poměrně nízká, zejména díky jejímu rozsahu a způsobu šíření kontaminantů tohoto rázu v ní. Problém, který však nelze opomenout je ten, že platina, která vstoupí do vod moří a oceánů už prakticky nemůže putovat do dalších složek životního prostředí a dochází tak k výraznému zakoncentrování platiny zejména v mořských sedimentech, kde už může její koncentrace jediné stoupat. První známé analýzy vod oceánů, které měly za úkol monitorovat koncentraci platiny v nich, poukazovali na množství kolem 150 pg/l a byly uskutečněny v osmdesátých letech dvacátého století. Na zajímavá fakta poukazuje analýza mořských sedimentů odebraných na shodných místech opět v osmdesátých letech a v současnosti, která pokazuje až na padesátinásobný nárůst koncentrace platiny v nich. [16,22]

2.6 Toxicita platiny a jejích sloučenin

Stejně jako u ostatních těžkých kovů tak i u platiny byly zjištěny negativní dopady na zdraví populace. Doposud na sebe platina v tomto směru nepoutá příliš pozornosti, jelikož její koncentrace v životním prostředí zůstává doposud poměrně nízká, avšak v důsledku houstnoucího automobilového provozu nezadržitelně roste. Toxicita sloučenin platiny přirozeně závisí na jejich rozpustnosti. Obecně se dá říci, že zhruba 10 % platiny, která se uvolní z výfukových systémů automobilů, je rozpustná ve vodě. Toto závisí na velikosti emitovaných částic a jejich chemické podstatě. Nedá se však říci, že zbylých 90 % emitovaných částic by byl inertní platinový prach, jelikož v životním prostředí má platina možnost reagovat s mnoha jeho složkami, měnit svou rozpustnost a tak i mobilitu, popřípadě biodostupnost. U mnoha komplexů platiny byly zjištěny baktericidní účinky a to již u koncentrací kolem 1 mg/l. Při letálních koncentracích platinových komplexů byla u mikroorganismů pozorována inhibice syntézy nukleových kyselin a buněčného dělení. V případě kyseliny hexachloroplatičité byly u vodních korýšů již při koncentracích kolem 60 µg/l pozorovány potíže s úbytkem váhy a snížením činnosti důležitých enzymů. Díky schopnosti platiny vázat se na síru obsaženou v řetězci mnoha proteinů může docházet ke snížení integrity buněčných membrán, zhoršení jejich propustnosti či změně lipidové struktury mitochondrií. U vyšších organismů vystaveným různým dávkám platinových solí byly pozorovány také problémy spojené s poškozením glomerulů v ledvinách a všechny tyto organismy jednoznačně reagovaly na přítomnost platiny zvýšením aktivity lymfocytů. [18,19]

Zatím největším rizikem pro lidské zdraví je u platiny emitované katalytickými konvertory její schopnost senzibilizace. Bylo prokázáno, že komplexy platiny obsahující halogenové ligandy patří mezi její nejvýznamnější alergeny a jejich agresivita je odstupňována právě množstvím atomů halogenu ve sloučenině. V případě, že se tyto platinové soli dostanou do organismu, mohou přivodit zdravotní obtíže, jako jsou autoimunitní poruchy, astma, nebo dermatitida. [18,19,24]

2.7 Analytické metody využívané pro stanovení platiny v životním prostředí

Metody analýzy, kterých se při stanovení stopových množství platiny v matricích jako jsou půdy nebo silniční prach využívá, jsou zejména AAS-ETA, ICP-MS a ICP-AES. Každá z výše uvedených metod umožňuje dosti přesné stanovení stopových množství platiny, avšak detekční limity, časové i finanční nároky na analýzu se u jednotlivých metod různí.

AAS-ETA: Principem atomové absorpční spektrometrie je interakce fotonů o určité vlnové délce s atomy analytu, které se v okamžiku vlastní analýzy nacházejí v plynném stavu. Fotony jsou generovány lampou, jejíž elektroda je tvořena tímž prvkem, jehož množství v matrici chceme zjistit a jejich energie je proto specifická právě pro danou látku. Platí proto, že množství absorbovaných fotonů odpovídá množství analytu v matrici. Stanovení platiny se provádí při vlnové délce 265,9 nm a detekční limit se pohybuje kolem 10 ng/ml. [25]

Zdrojem potřebného záření je v případě AAS výbojka s dutou katodou, která je tvořena dutým válečkem z kovu, který chceme stanovit. Jako anoda bývá použit wolframový, nebo molybdenový drátek, přičemž obě tyto elektrody jsou umístěny v prostředí vzácného plynu (argonu či neonu). K iniciaci záření dochází vložením napětí na elektrody, které v lampě vyvolá doutnavý výboj, jež má na svědomí ionizaci atomů vzácného plynu a ty potažmo bombardují materiál katody. Atomy uvolněné touto cestou se srážkami excitují a při procesu jejich deexcitace dochází k uvolnění záření o požadovaných parametrech. [25]

Další podstatnou částí spektrometru je atomizátor, jehož úloha je převedení analytu obsaženého ve vzorku do stavu volných atomů. V případě AAS-ETA se využívá tzv. elektrotermického atomizátoru, který průchodem elektrického proudu vyhřívá grafitovou trubičku (kyvetu). Vzorek je dávkován přímo do této kyvety a v následujících krocích dochází jejím zahřátím nejprve k odpaření rozpouštědla, poté k rozkladu matrice a skokovým zvýšením teploty k samotné atomizaci. Dutinou kyvety prochází záření generované výše uvedeným zdrojem a v tomto prostoru také dochází k interakci fotonů s analytem. Do prostoru kyvety je přiváděn inertní plyn, který slouží jednak k jejímu chlazení a jednak zabraňuje nežádoucím interakcím analytu s reaktivními složkami vzduchu. [25]

K výběru absorpčních čar dané látky slouží v atomovém absorpčním spektrometru monochromátor, který je tvořen optickou mřížkou o potřebném rozsahu vlnových délek. K vyhodnocení signálu bývá použit detektor, který má nejčastěji podobu fotonásobiče, zajišťující dobrou citlivost výstupu. [25]

Stanovení platiny metodou AAS-ETA bylo využito již v mnoha studiích. A. Coelho a jeho kolegové využili atomové absorpční spektrometrie ke stanovení platiny v moči pacientů léčených cytostatiky na bázi platiny. Goncalves, Domínguez a Alvarado stanovovali stejnou metodou obsah paladia, platiny a rhodia v pevných částechkách odcházejících z výfuků automobilů a po zakoncentrování určovali obsah platiny a paladia na absorpčním spektrometru také Chwastowska a její tým, kteří stanovovali platinové kovy v matricích získaných ze životního prostředí. [26,27,28]

ICP-MS: Jedná se o tandemovou spektrální metodu, která využívá ICP jako zdroj částic o kladném náboji a hmotnostní spektrometr jako selektivní detektor. Celé zařízení je tedy tvořeno plazmovým zdrojem, expanzní komorou, která zabezpečuje přechod iontů ze zdroje do hmotnostního spektrometru a hmotnostním spektrometrem samotným. [25]

Plazmový zdroj sestává z radiofrekvenčního generátoru, indukční cívky a plazmového hořáku, do něhož je proudem argonu přes zmlžovací zařízení přiváděn vzorek. Při průchodu plynu přes plazmový hořák zde díky cívce a radiofrekvenčnímu generátoru vzniká plazma, dosahující teploty až 8000 K a dochází zde proto k odpaření rozpouštědla z jemných kapiček aerosolu a následné atomizaci, potažmo ionizaci analytu. [25]

Přesun iontů z plazmového zdroje do hmotnostního spektrometru zajišťuje expanzní komora, která díky děličům tlaku vytváří přechodné prostředí mezi vnějším prostorem (atmosférickým tlakem) a vysokým podtlakem uvnitř spektrometru. Tlakový gradient tak vytváří svazek ionizovaných částic, který vstupuje do hmotnostního spektrometru.

Hmotnostní spektrometr tvoří iontová optika, kvadrupól a detektor. Iontová optika vymezuje dráhu iontového svazku tak, aby nezůstala v ose s plazmovým hořákem, jehož fotony by mohly dopadat na povrch detektoru a vytvářet nežádoucí pozadí. [25]

Kvadrupólem se rozumí čtyři kovové tyče umístěné v evakuované komoře, které oscilací svého elektromagnetického pole zajišťují pohyb iontu směrem k detektoru. Podle napětí vloženého na elektrody projdou k detektoru pouze ty ionty, jež splňují právě nastavené parametry. U iontů, které k detektoru nedoletí, dojde ke kolizi se stěnou nebo některou z tyčí hmotnostního analyzátoru a jejich následnému odstranění z jeho prostoru vakuovou pumpou. Ionty, které vyhoví aktuálnímu nastavení analyzátoru, projdou až k detektoru, kterým je elektronový násobič. Dopadem iontu na jeho povrch dojde k zesílení signálu, který je zaznamenán a následně zpracován. [25]

Analýza vzorků pomocí hmotnostního spektrometru s atomizací zprostředkovanou ICP plazmou je velmi univerzální a mimořádně citlivá metoda. Jejích předností využil ve své studii Matti Niemelä, který spolu se svými spolupracovníky určoval množství platiny a rhodia ve vzorcích prachu a bioty, přičemž k rozkladu vzorků použil mikrovlnný extraktor. Obdobný monitoring, zaměřený na platinu a její výskyt v životním prostředí (resp. silničním prachu) uskutečnil Higney se svými kolegy na území Skotska a jako analytickou koncovku využili taktéž ICP-MS. [29,30]

ICP-AES: Atomová emisní spektrometrie je metoda založená na sledování emise elektromagnetického záření volnými atomy látek v plynném stavu. Atomový emisní spektrometr se v případě ICP-AES skládá z budicího zdroje (ICP), optického spektrometru a elektroniky s výpočetním systémem. [25]

Budící zdroj (ICP) zde dodává látce energii potřebnou pro její atomizaci a následně excitaci. (plazmový hořák zde funguje obdobně jako v předchozím odstavci)

Na budící zdroj navazuje optický spektrometr, který rozkládá záření z budicího zdroje na jednotlivé spektrální čáry a měří jejich intenzitu. Záření z budicího zdroje prochází do optického spektrometru přes vstupní štěrbinu, za kterou je umístěn monochromátor. Právě ten rozkládá záření na jeho jednotlivé složky o příslušných vlnových délkách, které odchází výstupní štěrbinou spektrometru a dopadá na detektor (fotonásobič), který určí jeho intenzitu. [25]

Pro sledování platinových i dalších těžkých kovů v biotě nacházející se v blízkosti německých dálnic použila metodu ICP-AES Djingova a její tým, kteří sledovali obsah těžkých kovů v pampeliše lékařské, jitroceli kopinatém, jílku mnohokvětém a kostrbatci zeleném. Výzkum prokázal, že nejochotněji přijímá těžké kovy svým kořenovým systémem pampeliška lékařská a byla také prokázána jasná korelace mezi prvky obsaženými v silničním prachu a pletivech rostliny. [31]

2.8 Úprava vzorku, jeho zpracování a metoda stanovení

2.8.1 Extrakce podporovaná mikrovlnným ohřevem

Jedná se o metodu extrakce analytu z nejčastěji pevného vzorku do rozpouštědla, která je díky tlaku a teplotě zprostředkované mikrovlnným zářením (elektromagnetickým vlněním v rozsahu 300 MHz – 300 GHz, přičemž nepoužívanější frekvencí je 2450 MHz) poměrně rychlá a velmi efektivní. Principem ohřevu mikrovlnným zářením je tzv. dipól rotace, kdy se molekuly s vysokou dielektrickou konstantou snaží zorientovat v elektrickém poli, které se však velmi rychle mění a to s výše uvedenou frekvencí. Díky tomu dochází k vibraci molekul, které se v důsledku vzájemného tření začnou zahřívat. Použijeme-li rozpouštědlo, které je schopno absorbovat mikrovlnnou energii, zahřívá se v uzavřené nádobě vysoko nad teplotu varu, což vede k výraznému urychlení extrakce, resp. rozkladu vzorku. Vedle tlaku a teploty má na efektivitu extrakce samozřejmě vliv i čas, po který je extrahovaná látka vystavena působení rozpouštědla a povaha látky samotné. [32,33]

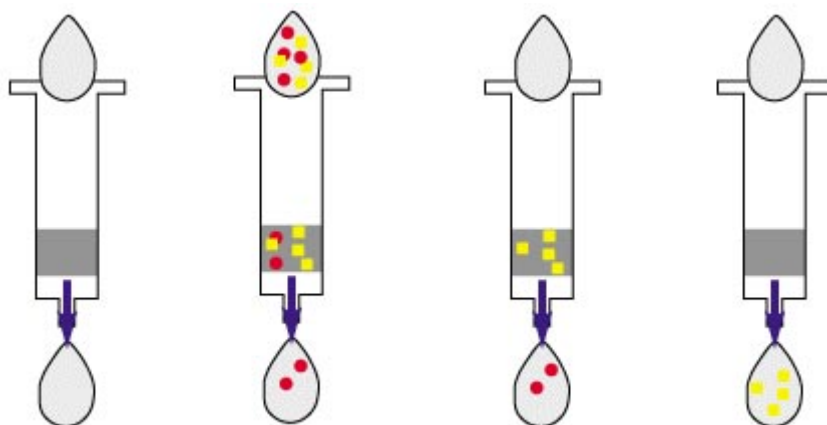
2.8.2 Extrakce vroucím rozpouštědlem za atmosférického tlaku

Vedle sofistikovanější metody extrakce podporované mikrovlnným ohřevem je možné použít i metodu klasičtější, tedy rozklad matrice vzorku, potažmo extrakce analytu do rozpouštědla v klasické baňce zahřívané topným hnízdem, umístěné pod zpětným chladičem, který zabrání odpaření rozpouštědla. Tato metoda je sice časově výrazně náročnější a mnohdy nepřináší takový efekt, ale má i řadu výhod, mezi které patří cena samotného zařízení či možnost větší navážky vzorku.

2.8.3 Extrakce tuhou fází SPE

SPE je velice vhodnou a poměrně nenáročnou metodou, která může výborně posloužit pro úpravu vzorku, který by byl jinak nevhodný k samotné analýze. Takovými příčinami mohou být interferující nečistoty ve vzorku, matrice, která není slučitelná s analytickým zařízením, nebo taková matrice, která by ho mohla poškodit. Jinou příčinou může být příliš nízká koncentrace analytu, která vyžaduje jeho zakoncentrování, což je právě případ platiny ve vzorcích kyselinami rozloženého silničního prachu a půdy. V případě SPE jde o techniku, ve které se analyt sorbuje z roztoku na tuhou fázi, přičemž interakce analytu s tuhou fází musí být silnější než s fází kapalnou, v níž je rozpuštěn. SPE kolonka je tvořena polypropylenovou nebo skleněnou trubičkou naplněnou sorbentem, který mohou tvořit chemicky obrácené vázané fáze na bázi silikagelu, normální fáze, iontově výměnné fáze, či řada dalších sorbentů. Mechanismus retence je zde v podstatě totožný jako ve sloupcové kapalinové chromatografii a proto i používané sorbenty jsou velice podobné. [34]

Samotnému získání zakoncentrovaného analytu ze vzorku prostřednictvím SPE předchází několik kroků. V první řadě je nutné kondicionovat sorbent vhodným činidlem, jehož přebytek dostaneme z kolony pryč promytím totožným rozpouštědlem, ve kterém se nachází analyt. Tím dojde k aktivaci funkčních skupin sorbentu a vyplnění prostoru mezi jeho zrnky rozpouštědlem a tudíž i k vytlačení nežádoucího vzduchu. Od tohoto momentu by nemělo dojít k vyschnutí sorbentu, protože výtěžnost zakoncentrování by tak mohla být negativně ovlivněna. V dalším kroku už dochází k aplikaci samotného vzorku, který je do kolony dopravován čerpadlem zajišťujícím jeho stabilní a nízký průtok, což poskytne ideální podmínky pro zachycení analytu sorbentem. Po tomto kroku je možné (vyžaduje-li to situace) z kolony odseparovat složky vzorku, které jsou vedle analytu nežádoucí a to vhodně zvolenými rozpouštědly. V kroku posledním je do kolony dávkováno eluční činidlo, které spolu s analytem opouští kolonu a je jímáno do vhodné nádoby. [34]



Obrázek č. 5: *schematické znázornění principu Solid Phase Extraction [35]*

V našem případě bylo ke kondicionaci sorbentu použito vody a etanolu. Po něm byl na kolonu prostřednictvím čerpadla dopraven vyextrahovaný vzorek v podobě roztoku kyselin obsahujících komplex platiny, který v roztoku vznikl v důsledku přidání septonexu. Tento komplex byl při průtoku kolonou zadržen nakondicionovaným sorbentem a po krátkém prosátí vzduchem vypláchnut elučním činidlem ven z kolony.

2.8.4 Metody stanovení platiny v silničním prachu

Níže jsou uvedeny metody, kterých bylo již dříve použito k rozkladu matrice obsahující platinu a její sloučeniny emitované automobilovou dopravou, možnosti jejího zakoncentrování a analytické metody, umožňující její stanovení. Tyto texty posloužily

k optimalizaci metody stanovení platiny v silničním prachu získaném na území města Brna použité v této diplomové práci.

Ravindra a Grieken, kteří se problematikou platinových kovů zabývají, uvádějí ve článku [36] jako jednu z možných cest rozkladu vzorku mikrovlnnou extrakcí v prostředí směsi kyselin dusičné a chlorovodíkové v poměru 1 : 3 a zmiňují také analytické metody, které se hodí pro stanovení platiny zakoncentrované z této směsi. Jednou z metod je AAS – ETA, která byla použita v našem případě. [36]

Další článek, jehož autory jsou J. Chwastowska, W. Skwara, E. Sterlińska a L. Pszonicki, kteří jako analytickou koncovku použili atomový absorpční spektrometr s elektrotermickou atomizací využili také rozkladu vzorku pomocí lučavky královské.[28]

V neposlední řadě je třeba zmínit diplomovou práci Hedviky Kosárové (Žajglové), jejíž metody zakoncentrování platiny z roztoku kyselin na SPE koloně a stanovení metodou AAS-ETA bylo v této práci využito. [37]

Pozn: Jako certifikovaný referenční materiál silničního prachu slouží BCR 723. Tento prach byl nashromážděn v německém tunelu v Tanzenbergu a následně podroben testům jeho fyzikálních vlastností, po nichž následovala rozsáhlá laboratorní studie, na které se podílela řada laboratoří v rámci států Evropské unie, jejichž úkolem bylo informovat o jeho přesném chemickém složení. Rozbory ukázaly, že silniční prach je tvořen zejména oxidy různých prvků, jako Al, Ba, Co, Cd, Cr, Fe, K, Mo, Ni, Pb, Sr, Rb, V a také mnoha křemičitany. Co se týká obsahu platinových kovů v tomto materiálu, udává institut referenčních materiálů jejich hodnoty na 81, 3 µg/kg Pt, 12, 8 µg/kg Rh a 6, 1 µg/kg Pd. [38]

2.9 Statistické vyhodnocení

Statistické vyhodnocení je důležitým krokem pro ověření důvěryhodnosti naměřených dat. K matematické analýze v tomto případě slouží data získaná z posloupnosti kalibrační řady o deseti bodech, přičemž směrnice kalibrační funkce poukazuje na citlivost analytické metody a směrodatné odchylky naměřených dat na její vhodnost. Kalibrační roztok o nulové, nejnižší a nejvyšší koncentraci analytu je třeba změřit desetkrát, jelikož výstupní informace nám poskytnou údaje o mezích detekce, mezích stanovitelnosti použité metody a další. [39]

2.9.1 Test homogenity rozptylů

Pro výpočet je nutno desetkrát proměřit kalibrační roztoky x_1 a x_2 a z naměřených hodnot $y_{i,j}$ vypočítat rozmezí rozptylů s_1^2 a s_2^2 .

$$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1}$$

n je v tomto případě počet opakovaných měření a \bar{y}_i je průměr naměřených hodnot, získaný ze vztahu:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{i,j}}{n_i} \text{ pro } i = 1 \text{ nebo } i = 10$$

Pro zjištění významnosti rozdílu hodnot lze použít F-test (hodnota PG je určena pomocí rovnice výše). Výslednou hodnotu porovnáme s tabelovanými hodnotami F-rozdělení.

$$PG_1 = \frac{s_{10}^2}{s_1^2} \text{ pro } s_{10}^2 > s_1^2$$

$$PG_1 = \frac{s_1^2}{s_{10}^2} \text{ pro } s_1^2 > s_{10}^2$$

Pokud je $PG \leq F$ je rozdíl mezi rozptyly s_1^2 a s_2^2 nevýznamný. Je-li PG větší, je tomu naopak. [39]

2.9.2 Test linearity

K ověření linearity kalibrační přímky se využívá statistického vyhodnocení pomocí reziduálních směrodatných odchylek s_{y1} nebo s_{y2} .

Rozdíl hodnot rozptylů DS^2 lze určit pomocí rovnice:

$$DS^2 = (N - 2)s_{y1}^2 - (N - 3)s_{y2}^2$$

Reziduální směrodatná odchylka lineární funkce:

$$s_{y1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i)]^2}{N - 2}}$$

Reziduální směrodatná odchylka nelineární funkce:

$$s_{y2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i + cx_i^2)]^2}{N - 3}}$$

Hodnotu PG_2 lze určit pomocí rovnice:

$$PG_2 = \frac{DS^2}{s_{y2}^2}$$

Pokud je $PG \leq F$, jedná se o lineární kalibrační funkci, je-li $PG > F$, je třeba data vyhodnotit pomocí nelineární funkce. [39]

2.9.3 Kalibrace a charakteristiky metody

K získání hodnot y_i je třeba proměřit deset kalibračních roztoků o koncentracích x_i , čímž získáme potřebná data, která po zpracování lineární regresní analýzou poskytnou kalibrační funkci s koeficienty a a b (x je zde nezávislou a y závislou proměnnou). Získaná lineární závislost je pak vyjádřena rovnicí $y = ax + b$. Tato rovnice je předpokladem funkce reálné a je tudíž omezena určitým rozptylem hodnot, který je prezentován reziduální směrodatnou odchylkou s_y . Ta udává rozptyl naměřených hodnot kolem kalibrační přímky. Každá hodnota x se tak pohybuje v určitém intervalu spolehlivosti a ten pokrývá skutečnou hodnotu y . Krajní body tohoto intervalu (tzv. meze intervalu spolehlivosti) tvoří hranice kalibrační přímky. Mezi těmito krajními body nacházíme skutečnou kalibrační funkci pro úroveň významnosti α , která je určena pomocí Studentova rozdělení. [39]

Rovnice pro horní a dolní mez intervalu spolehlivosti:

$$\widehat{x}_{1,2} = \frac{\hat{y} - a}{b} \pm \left(\frac{s_y t}{b} \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{\hat{n}} + \frac{(\hat{y} - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right)$$

2.9.4 Mez detekce

Mezi detekce rozumíme detekční limit, tedy absolutní koncentraci analytu, která poskytuje signál rovný trojnásobku směrodatné odchylky signálu pozadí.

$$MD = \frac{3s_b}{S}$$

s_b je v tomto případě směrodatná odchylka signálu slepého pokusu a S je citlivost daná směrnici kalibrační křivky. [39]

2.9.5 Mez stanovitelnosti

Mezi stanovitelnosti rozumíme nejnižší množství analytu, které lze danou metodou stanovit s požadovanou pravděpodobností a je dána vztahem:

$$MS = \frac{10s_b}{S}$$

s_b je směrodatná odchylka signálu slepého pokusu a S je citlivost daná směrnici kalibrační křivky. [39]

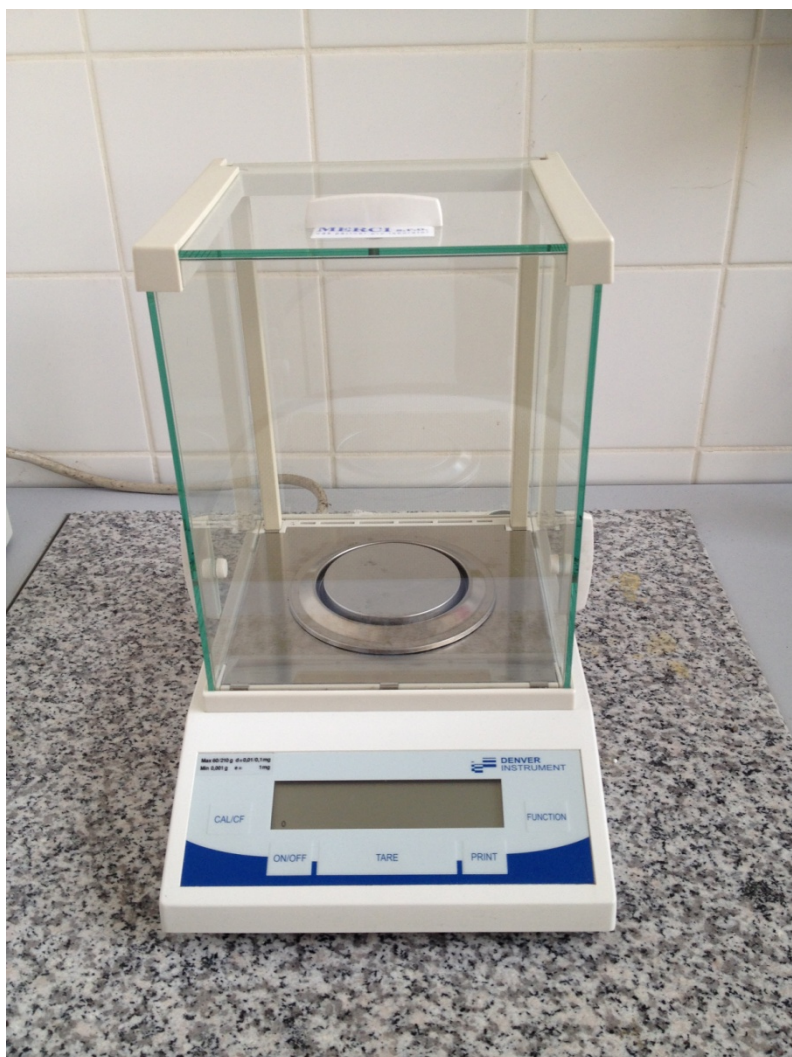
3 CÍLE PRÁCE

Cílem této diplomové práce je stanovení platiny ve vzorcích půd a silničního prachu metodou ETA-AAS, ověření již dříve optimalizovaných podmínek SPE prekoncentrace a porovnání získaných výsledků s doposud publikovanými daty. Záměrem bylo také zpracování aktuální literární rešerše zabývající se problematikou platiny v životním prostředí.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité přístroje a zařízení

K navažování vzorků a chemikálií byly použity digitální analytické váhy Denver Instrument od firmy Merci s. r. o.



Obrázek č. 6: analytické váhy Denver instrument, Merci s. r. o. (autor: Rostislav Dvořák)

K rozkladu vzorků byl použit jednak mikrovlnný extraktor Milestone Digestion/Drying mls 1200 s karuselem obsahujícím šest teflonových patron krytých keramickým pouzdrem a jednak klasická aparatura tvořená varnou baňkou a refluxním chladičem.



Obrázek č. 7: *Patrony pro Mikrovlnný extraktor Milestone (autor: Rostislav Dvořák)*



Obrázek č. 8: *mikrovlnný extraktor Milestone mls 1200 (autor: Rostislav Dvořák)*

Ke zredukování objemu rozpouštědla a odkouření kyselin byla použita varná deska.



Obrázek č. 9: varná deska (autor: Rostislav Dvořák)

Pro zakoncentrování platiny byla použita sorpční aparatura tvořená čerpadlem PCD 82,4 K se čtyřmi kazetami ISMATEC ISO649, SPE kolonkami Bond Elut-C18 od firmy Agilent Technologies a vakuovým systémem Baker J. T., spe-12G, napojeným na vodní vývěvu.



Obrázek č. 10: SPE aparatura (autor: Rostislav Dvořák)

K měření obsahu platiny v patřičně upravených vzorcích půd a silničního prachu byl použit atomový absorpční spektrometr ETA-AAS ZEE nit 60 (na obrázku níže), vyrobený firmou AnalytikJena. Tento spektrometr využívá elektrotermické atomizace a korekce pozadí Zeemanovou metodou. K dávkování vzorku byl použit autosampler a jako zdroj záření platinová lampa s dutou katodou od firmy Photron. Ke všem měřením byla použita grafitová kvyeta bez platformy.



Obrázek č. 11: ETA-AAS ZEE nit 60 od firmy AnalytikJena AG (autor: Rostislav Dvořák)



Obrázek č. 12: ETA-AAS platinová lampa s dutou katodou (autor: Rostislav Dvořák)

4.2 Chemikálie a vzorky

Všechny chemikálie použité pro účely této diplomové práce byly čistoty p. a. (tedy vhodné pro analýzu).

Standard:

Pro přípravu kalibračních řad a ověření účinnosti aplikované metody byl použit standard CRM – vodný kalibrační roztok platiny o koncentraci $1 \pm 0,002$ g/l v 5 % HCl, vyrobený společností ASTASOL[®] Analytika spol. s. r. o., Praha.

Další chemikálie:

Ke kondicionaci SPE kolonek byl použit roztok Septonexu[®], tedy (C₂₁H₄₄O₂NBr), vyrobeného firmou GNB a. s., Praha.

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

Kyselina chlorovodíková 35 %, Penta, Chrudim, ČR.

Kyselina dusičná 65 %, Penta, Analytika spol s.r.o., Praha, ČR.

Etylalkohol absolutní, Penta, Chrudim, ČR.

Acetonitril, Penta, Chrudim, ČR.

4.3 Reálné vzorky

Jako reálné vzorky byly analyzovány půdy a silniční prach získaný převážně ze stěn tunelů a některých krytých podjezdů, které se nachází na území města Brna. Jedná se o tunel Husovický, Pisárecký a Dobrovského, přičemž každý má dva tubusy. Prach byl odebrán v době uzavírky tunelů, v době těsně před jejich čištěním, kdy se dá předpokládat největší znečištění (tunely se čistí dvakrát za rok, vždy na jaře a na podzim). Prach byl ze stěn stírán za pomoci ručního smetáčku na lopatku s gumovou náběžnou hranou, vždy ve výšce zhruba jednoho metru, čímž byla zajištěna sourodost prachových částic. Za umožnění vstupu do prostoru tunelů bych rád poděkoval firmě Brněnské komunikace a. s., konkrétně panu Lukáši Přichystalovi, který se mnou vždy velmi ochotně spolupracoval. Co se týká půdy, její odběry proběhly na několika místech v Brně a to zejména v okolí vysoce a středně frekventovaných komunikací, lemovaných travním pruhem (jde o ulice Svatoplukova, Zvonařka a Úvoz, v případě vysoce frekventovaných komunikací a v případě středně frekventovaných komunikací o ulice Lipová, Černovická a Jedovnická). Půda byla získána v podobě drnů trávy z místa ležícího v těsném kontaktu s vozovkou. Tyto drny byly následně vysušeny za laboratorní teploty do konstantní hmotnosti a upraveny na shodnou mocnost půdní vrstvy, čítající zhruba 2, 5 cm. Následovala jejich homogenizace a rozklad. Vedle půd získaných v okolí výše uvedených silnic byly pro srovnání analyzovány i půdy, u kterých se dá předpokládat výrazně nižší úroveň kontaminace. Tyto půdy byly získány v parku Lužánky, dále v Líšni u lomu Kalcit a v Mariánském údolí.



Obrázek č. 13: vzorek půdy a silničního prachu (autor: Rostislav Dvořák)



Obrázek č. 14: mapa Brna s vyznačenými místy odběru prachu a půd (zdroj: mapy.cz)

4.4 Volba pracovního rozsahu kalibrační řady

Desetibodová kalibrační řada umožňuje zahrnout do svého rozsahu dostatečně široký záběr koncentrací. Jelikož stanoveným analytem byla platina v půdě a silničním prachu, bylo zvoleno rozmezí koncentrací dle dat dostupných u certifikovaných referenčních materiálů a to tak, aby předpokládané koncentrace ležely uprostřed pracovního rozsahu přímky. Absorbance jednotlivých bodů byly měřeny vždy třikrát, s výjimkou blanku, nejnižší a nejvyšší koncentrace, které byly měřeny desetkrát z důvodu statistického vyhodnocení. Pro jednotlivá dílčí měření byla vždy sestrojena zvlášť pětibodová kalibrační řada, která byla zpravidla výsečí této desetibodové řady, nebo byla mírně poupravena podle očekávaného rozsahu koncentrací.

4.5 Postup rozkladu reálných vzorků

Rozklad vzorků silničního prachu probíhal v mikrovlnném extraktoru v prostředí lučavky královské. Do šesti předem vyčištěných teflonových patron byla kvantitativně převedena navážka po 0,25 g téhož vzorku tak, aby prach neulpěl na stěnách patrony a doplněna 8 ml směsí kyselin v poměru 2 ml HNO₃ : 6 ml HCl. Patrony byly následně ukotveny do kruhového karuselu a umístěny do mikrovlnného extraktoru, kde probíhal rozklad podle programu uvedeného v tabulce níže. Po dokončení programu byl karusel ponechán v digestoři, dokud jednotlivé patrony nezchladly na laboratorní teplotu. Poté byl objem patron kvantitativně převeden do 250 ml kádinky a zfiltrován přes filtrační papír. Posledním krokem bylo odpaření filtrátu na varné desce na objem cca 45 ml a jeho kvantitativní převedení do 50 ml odměrné baňky. [37]

Tabulka č. 2: *program pro rozklad reálných vzorků a čištění patron extraktoru [37]*

| Rozklad vzorků silničního prachu | | Čištění patron extraktoru | |
|----------------------------------|----------|---------------------------|----------|
| 200 W | 2 minuty | 200 W | 2 minuty |
| 400 W | 2 minuty | 400 W | 2 minuty |
| 0 W | 5 minut | 0 W | 2 minuty |
| 600 W | 10 minut | 600 W | 5 minut |
| Chlazení | 20 minut | Chlazení | 15 minut |

Rozklad vzorků půd probíhal klasickým způsobem ve varné baňce o objemu 250 ml pod zpětným chladičem, taktéž v prostředí lučavky královské. Navážka 10 g vzorku byla kvantitativně převedena do varné baňky a převrstvena 15 ml HNO₃. Vzorek byl ponechán v prostředí kyseliny dusičné do dalšího dne, kdy následovalo přidání 45 ml HCl, a objem baňky byl prostřednictvím topného hnízda přiveden k varu. Po dvou hodinách varu pod zpětným chladičem bylo ke směsi přidáno 25 ml vody a celý objem baňky byl povařen po dobu dalších patnácti minut. Následovalo zfiltrování směsi, odpaření na varné desce a kvantitativní převedení rozloženého vzorku do 50 ml odměrné baňky stejně jako v předchozím případě. [1]

4.6 Postup prekoncentrace metodou SPE

K zakoncentrování analytu byly použity kolonky Agilent obsahující slilikagel modifikovaný oktadecylem C 18. Nejprve byl proveden pokus, který měl ověřit správnou

funkci kolonek a návratnost použité metody, která byla převzata z diplomové práce [37]. Ke kondicionaci kolonky bylo použito 10 ml etanolu, 10 ml vody a na závěr 10 ml 0,001 mol/l septonexu. Na připravenou kolonku bylo následně prostřednictvím čerpadla přivedeno 50 ml roztoku standardu (průtok cca 1 ml/min), kterým byl vodný roztok 0,01 mol/l HCl o koncentraci platiny 40 µg/l a 0,001 mol/l septonexu. V následujícím kroku byl sorbent promyt 10 ml vody a nasorbovaný komplex platiny vypláchnut acetonitrilem, coby elučním činidlem ven z kolony. Eluát byl kvantitativně převeden do teflonové misky, v níž došlo k odpaření většiny rozpouštědla (na varné desce) a takto zakoncentrovaný analyt převeden dále, do 10 ml odměrné baňky, doplněné po rysku 0,1 mol/l HCl. [37]

Pro zjištění návratnosti, resp. výtěžnosti použité metody v procentech následovalo proměření pětibodové kalibrační řady na ETA-AAS, kde v jejím středu ležela hodnota koncentrace standardu 200 µg/l, jelikož objem vzorku, jehož koncentrace byla původně 40 µg/l byl snížen pětkrát. Rozsah použité kalibrační řady byl tedy v tomto případě 100, 150, 200, 250 a 300 µg/l. Měření zakoncentrovaných vzorků (celkem tři) získaných v předchozím kroku proběhlo vždy třikrát a průměrná hodnota absorbance, kterou vzorky vykazovaly, byla dosazena do rovnice regrese získané z kalibrační řady, čímž byla vypočtena koncentrace platiny v nich. Posledním krokem bylo porovnání koncentrace platiny na vstupu a výstupu a vyjádření účinnosti zakoncentrování v procentech.

4.7 Nastavení teplotního programu a ETA-AAS

Stejně jako u SPE i v tomto případě byly pro měření převzaty již dříve optimalizované podmínky z diplomové práce [37]. V tabulce níže jsou tyto podmínky a parametry, při nichž probíhalo měření všech vzorků uvedeny.

Tabulka č. 3: nastavení teplotního programu ETA-AAS [37]

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

Tabulka č. 4: podmínky měření a nastavené parametry [37]

| Kyveta | Grafitová kyveta bez platformy |
|----------------|--------------------------------|
| Šířka štěrbin | 0,2 nm |
| Vlnová délka | 265,9 nm |
| Proud | 8 mA |
| Objem nástřiku | 20 µl |

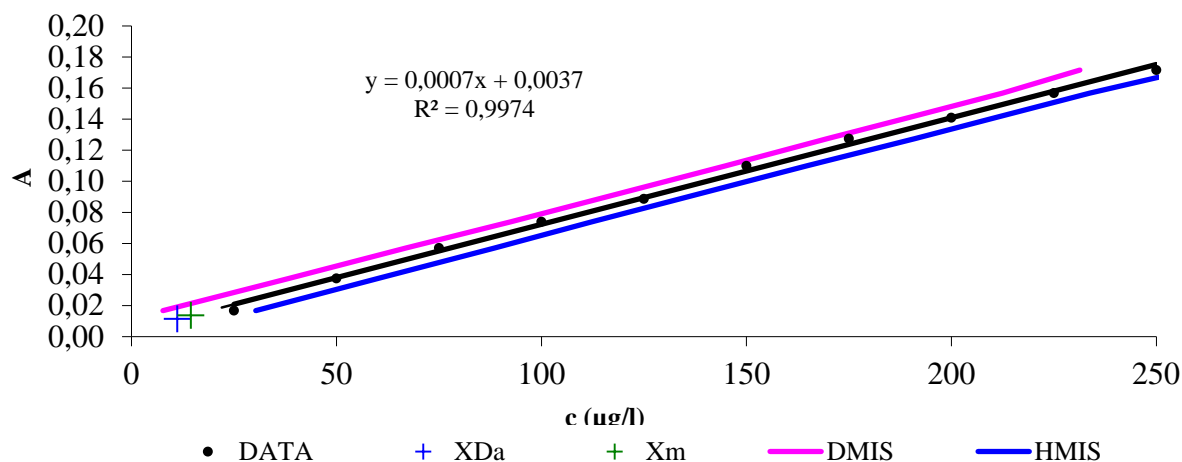
5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Kalibrační funkce

Kalibrační funkce je tvořena deseti ekvidistantními body, jejichž rozsah 25 – 250 µg/l byl zvolen v předpokládaném intervalu koncentrací platiny ve vzorcích půd, prachu a použitých standardů. U jednotlivých měření okolnosti často vyžadovaly přípravu podrobnějších kalibračních řad, které byly většinou výše zmíněné funkce, nebo byly upraveny tak, aby předpokládaná koncentrace analytu ležela ve středních polohách pracovní přímky. Desetibodová kalibrační funkce byla statisticky vyhodnocena a testována na homogenitu rozptylu, kde se podle výše uvedených rovnic 1 – 4 ukázalo, že $PG_1 < F_1$, což znamená, že rozdíl mezi jednotlivými rozptyly s_1^2 a s_2^2 není významný a nejsou tedy nutné změny v rozsahu kalibrační funkce. Dále byla funkce testována na svoji linearitu, a to podle uvedených rovnic 5 – 8. Z výsledků vyplývá, že hodnota $PG_2 < F_2$ a kalibrační funkce je tudíž lineární. Následně byly vypočteny horní a dolní mez stanovitelnosti (tedy HMIS a DMIS podle rovnice 9), mez intervalu spolehlivosti, mez detekce (rovnice 10) a mez stanovitelnosti (rovnice 11). V tabulce níže jsou uvedeny výsledné hodnoty zmiňovaných výpočtů.

Tabulka č. 5: statistické údaje získané z kalibrační funkce

| | |
|-----|------------|
| LOD | 2,866 µg/l |
| LOQ | 9,553 µg/l |
| PG1 | 0,040 |
| F1 | 6,540 |
| PG2 | -25,32 |
| F2 | 2,151 |



Obrázek č. 15: kalibrační funkce s vyznačenými mezemi intervalu spolehlivosti, mezí detekce a mezí stanovitelnosti

5.2 Výtěžnost a opakovatelnost metody SPE

Výtěžnost metody SPE byla stanovována pomocí tří vzorků standardu tak, jak je popsáno výše a její opakovatelnost byla určena výsledkem těchto tří sorpcí, realizovaných na jedné koloně. V tabulce níže jsou uvedeny výsledky jednotlivých měření. Protože ani u reálných vzorků nedošlo k tomu, že by na jedné kolonce proběhly víc než tři sorpce, je možné prohlásit, že použitá metoda je za těchto podmínek opakovatelná (výtěžnost nijak neklesá).

Tabulka č. 6: *výtěžnost metody SPE*

| | Vstup | Výstup ₁ | Výstup ₂ | Výstup ₃ |
|----------------------|--------|---------------------|---------------------|---------------------|
| A ₁ | 0,0187 | 0,0768 | 0,0735 | 0,0735 |
| A ₂ | 0,0220 | 0,0755 | 0,0731 | 0,0758 |
| A ₃ | 0,0196 | 0,0681 | 0,0710 | 0,0692 |
| A _{prům.} | 0,0201 | 0,0735 | 0,0725 | 0,0728 |
| c [μg/l] | 30,59 | 144,1 | 142,2 | 142,8 |
| Výtěžnost [%] | 100 | 94,23 | 92,96 | 93,38 |

5.3 Výsledky měření reálných vzorků

Platina byla stanovována celkem v devíti vzorcích silničního prachu a dvanácti vzorcích půdy. Silniční prach byl získán převážně ze stěn jednotlivých tubusů tunelu v Pisárkách, Husovicích a Králově poli a jeden ze vzorků byl získán z částečně krytého podjezdu mimoúrovňové křižovatky (Bauerova, Žabovřeská) za Pisáreckým tunelem. Vzorky půd byly odebrány v okolí vysoce, středně a málo frekventovaných komunikací a dále z míst, kde se nepředpokládá kontaminace platinovými kovy z automobilového provozu. Konkrétně byly vzorky půd odebrány na ulicích Svatoplukova, Úvoz a Zvonařka (místa s vysoce frekventovaným provozem), dále na ulici Černovická, Jedovnická a Lipová (středně frekventované ulice) a na ulici Podbělová, Barvičova a Střední (ulice málo frekventované). Další odběry půd proběhly v parku Lužánky, v Líšni u lomu Kalcit a v Mariánském údolí.

Tabulka č. 7: *koncentrace platiny ve vzorcích silničního prachu získaného ze stěn tunelů v době těsně před jejich čištěním*

| Datum odběru | tunel | tubus | Pt [μg/kg] |
|--------------|-----------------|-----------|------------|
| 27. 5. 2013 | Husovice | vzestupný | 66,34 |
| 25. 5. 2013 | Husovice | sestupný | 126,3 |
| 6. 4. 2013 | Pisárky | vzestupný | 42,87 |
| 8. 4. 2013 | Pisárky | sestupný | 36,45 |
| 14. 4. 2013 | Dobrovského | vzestupný | 111,9 |
| 14. 4. 2013 | Dobrovského | sestupný | 192,2 |
| 4. 4. 2013 | Podjezd Pisárky | - | 85,43 |

Další dva analyzované vzorky byly opětovně odebrány v Husovickém a Pisáreckém tunelu a to hlavně pro srovnání. Odběry proběhly v listopadu 2013, asi měsíc po jejich vyčištění. V těchto vzorcích se dala předpokládat nižší koncentrace platiny, což se potvrdilo.

Tabulka č. 8: *koncentrace platiny v silničním prachu získaném krátce po vyčištění tunelů*

| Datum odběru | Tunel | tubus | Pt [$\mu\text{g}/\text{kg}$] |
|--------------|----------|-----------|--------------------------------|
| 15. 11. 2013 | Husovice | vzestupný | 38,24 |
| 16. 11. 2013 | Pisárky | vzestupný | 29,16 |

Tabulka č. 9: *množství platiny v μg vztažené na kilogram půdy*

| Datum odběru | Ulice/Místo | Pt [$\mu\text{g}/\text{kg}$] |
|--------------|-----------------|--------------------------------|
| 11. 12. 2013 | Svatoplukova | 9,176 |
| 11. 12. 2013 | Úvoz | 7,473 |
| 11. 12. 2013 | Zvonařka | 7,490 |
| 11. 12. 2013 | Černovická | 6,012 |
| 11. 12. 2013 | Jedovnická | 14,67 |
| 11. 12. 2013 | Lipová | 8,356 |
| 12. 12. 2013 | Podbělová | 6,488 |
| 12. 12. 2013 | Barvičova | 4,021 |
| 12. 12. 2013 | Střední | 6,023 |
| 5. 3. 2014 | Lužánky | pod LOD |
| 5. 3. 2014 | Kalcit - Líšeň | pod LOD |
| 5. 3. 2014 | Mariánské údolí | pod LOD |

6 ZÁVĚR

Z výsledků uvedených výše je patrné, že životní prostředí je kontaminováno platinou v nemalé míře a to hlavně ve větších městech. Je neoddiskutovatelné, že hlavní příčinou tohoto problému je houstnoucí automobilový provoz a používání tohoto katalyticky působícího kovu v konvertorech.

Jak je již předesláno v teoretické části této práce, platina, která tímto způsobem vstupuje do životního prostředí, mnohdy podléhá působení chemických a fyzikálních vlivů, díky čemuž může docházet k tvorbě jejích rozpustných sloučenin. Tyto látky jsou výrazně biodostupnější než nerozpustné sloučeniny platiny či elementární kov. Díky tomu se platina dostává do všech složek životního prostředí a vstupuje také do potravního řetězce. Světová zdravotnická organizace WHO také poukazuje na riziko drobných částic zejména chlorovaných sloučenin platiny, které mohou vyvolat dermatitidy či autoimunitní onemocnění již ve velice malých dávkách a přispívají tak k faktorům negativně působícím na lidské zdraví. [40]

Měření ukázalo, že koncentrace platiny ve vzorcích silničního prachu získaného ze stěn tunelů je podstatně vyšší, než její koncentrace v půdě. Koncentrace platiny v certifikovaném referenčním materiálu BCR 723 se pohybuje na úrovni 81,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ prachu. Koncentrace platiny ve vzorcích analyzovaných v této diplomové práci byla určena na 29,2 až 192,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ prachu. Co se týká analyzovaných půd, zde se koncentrace platiny v nich pohybovala mezi 4 až 15 $\mu\text{g}/\text{kg}$, což je pravděpodobně způsobeno klimatickými a rozptylovými podmínkami, které se v prostředí tunelů prakticky nemohou uplatnit.

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] VLAŠÁNKOVÁ, Renata. *Diplomová práce: Prekoncentrace platinových kovů pro stanovení plazmovou spektrometrií ve vzorcích životního prostředí*. Brno, 1997. Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně. Vedoucí práce V. Kanický.
- [2] ZEREINI, F. Airborne particulate matter, platinum group elements and human health: A review of recent evidence. *Science of the Total Environment*. 2009, 407, s. 2493-2500. Dostupný také z WWW: <sciencedirect.com>.
- [3] KTJ. *KTJ: Invest in future* [online]. 2013 [cit. 2014-04-29]. Dostupné z: <http://www.ktjinvest.cz/platina-naleziste-tezba.html>
- [4] TOUŽÍN, Jiří. *Stručný přehled chemie prvků*. Brno: Masarykova univerzita, 2006. 225 s. ISBN 80-210-2635-9.
- [5] Platina, rhodium, palladium. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, 8. 8. 2006, last modified on 4. 1. 2009 [cit. 2011-05-02]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Platina>>.
- [6] DVOŘÁK, Rostislav. *Emise z dopravy - nové polutanty*. Brno, 2011. Bakalářská práce. VUT chemická fakulta. Vedoucí práce Helena Doležalová.
- [7] *Chemocare: The Scott Hamilton cares initiative* [online]. 2002 [cit. 2014-04-29]. Dostupné: http://chemocare.com/chemotherapy/druginfo/cisplatin.aspx#.U19Tlv1_tqU
- [8] *Wikipedia: Die freie Enzyklopädie* [online]. 2014, 29. 3. 2014 [cit. 2014-04-29]. Dostupné z: <http://de.wikipedia.org/wiki/Cisplatin>
- [9] *Autolexicon.net* [online]. 2011 [cit. 2011-04-28]. Katalyzátor. Dostupné z WWW: <<http://cs.autolexicon.net/articles/katalyzator>>. ISSN 1804-2554.
- [10] ŠUCMANOVÁ, M; ZISCHKA, M; ADAMEC, V. K metodám stanovení některých rizikových mikroelementů z dopravy v prachových částicích. In *Platina* [online]. Brno: Technical University of Graz, Austria, 2010 [cit. 2011-04-28]. Dostupné z WWW: <cdv.cz/text/szp/ovzdusi/platina.pdf>.
- [11] *EMKAT: výkup katalyzátorů a filtrů pevných částic* [online]. 2009 [cit. 2014-04-29]. Dostupné z: http://www.emkat.cz/katalyzatory_-autokatalyzatory
- [12] CARTER, Robert, Lance SMITH, Hasan KARIM, Marco CASTALDI, George MUENCH, Samuel BOORSE a Paul MANACHERRY. *Catalytic Combustion Technology Development for Gas Turbine Engine Applications*. 1998. DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-549-93>. Dostupné z: <http://journals.cambridge.org>
- [13] HEVESI, Dennis. *Carl D. Keith, a Father of the Catalytic Converter, Dies at 88*. 2008. Dostupné z: http://www.nytimes.com/2008/11/15/us/15keith.html?_r=0

- [14] Catalytic converter. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 26. 4. 2014 [cit. 2014-04-29]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Catalytic_converter
- [15] Autocentr servis TDG: *Přestavby na LPG a CNG*. In: [online]. [cit. 2014-04-29]. Dostupné z: <http://www.autocentr-servis-tdg.cz/8744/prestavby-na-lpg-a-cng/>
- [16] ZAREINI, F; ALT, F. *Antropogenic Platinum-Group Element Emissions. Their Impact on Man and Environment*. Germany, Heidelberg : Springer-Verlag, 2000. 238 s. ISBN 3-540-66472-6.
- [17] RAVINDRA, K; BENCS, L; VAN GRIEKEN, R. Platinum group elements in the environment and their health risk. *The Science of the Total Environment*. 2004, 5, s.1-43. Dostupný také z WWW: <sciencedirect.com>.
- [18] KRISTINE, H, et al. Environmental routes for platinum group elements to biological materials - a review. *Science of the Total Environment*. 2004, 4, s. 21-38. Dostupný také z WWW: <sciencedirect.com>.
- [19] WISEMAN, C; ZEREINI, F. Airborne particulate matter, platinum group elements and human health: A review of recent evidence. *Science of the Total Environment*. 2009, 407, s. 2493-2500. Dostupný také z WWW: <sciencedirect.com>.
- [20] MIHALJEVIČ, Martin et al. Distribution of platinum group elements in urban soils, comparison of historically different large cities Prague and Ostrava, Czech Republic. *Journal of Geochemical Exploration*. 2013, roč. 124, s. 212-217.
- [21] WOOD, Scott et al. Solubility and spectroscopic studies of the interaction of palladium with simple carboxylic acids and fulvic acid at low temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994, roč. 58, č. 2, s. 625-637.
- [22] WICHMANN, Hubertus et al. Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany. *Science of The Total Environment*. 2007, roč. 388, 1-3, 121–127.
- [23] WILSON, Martin R. et al Interactions between Ultrafine Particles and Transition Metals in Vivo and in Vitro. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 2002, roč. 184, 172–179.
- [24] MOLDOVAN, M. et al Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters. *Science of The Total Environment*. 2002, roč. 296, 1–3, s. 199-208.
- [25] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 978-80-86369-07-5.
- [26] COELHO, Anilton, Costa JÚNIOR, Mariana ANTÚNES, Aderval SEVERINO a Reinaldo CALIXTO. Determination of platinum originated from antitumoral drugs in human urine by atomic absorption spectrometric methods. *ScienceDirect*. 2010, č. 82

- [27] GONCALVES, Antonio, José DÓMINGUEZ a José ALVARDO. Determination of Pd, Pt and Rh in vehicles escape fumes by GF-AAS and ICP-OES. *ScienceDirect*. 2008, č. 75.
- [28] CHWASTOWSKA, Jadwiga, Witold SKWARA a Leon PSZONICKY. Speciation of chromium in mineral waters and salinas by solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *ScienceDirect*. 2005, č. 66.
- [29] NIEMELÄ, Matti, Paavo PERÄMÄKI, Juha PIISPANEN a Jarmo POIKOLAINEN. Determination of platinum and rhodium in dust and plant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP-MS. *ScienceDirect*. 2004, č. 521.
- [30] HIGNEY, E, V OLIVE, B MCKENZIE a D PULFORD. Isotope dilution ICP-MS analysis of platinum in road dusts from west central Scotland. *Applied Geochemistry*. 2002, č. 17.
- [31] DJINGOVA, Rumiana, Petya KOVACHEVA, Gerhard WAGNER a Bernd MARKERT. Distribution of platinum group elements and other traffic related elements among different plants along some highways in Germany. *Science of The Total Environment*. 2003, č. 308.
- [32] PARÉ, Jocelyn J.R., Jacqueline M.R. BÉLANGER a Sally S. STAFFORD. Microwaveassisted process (MAP™): a new tool for the analytical laboratory. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 1994, roč. 13, č. 4, s. 176-184.
- [33] CAMEL, Valérie. Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2000, roč. 19, č. 4, 229–248.
- [34] CAMEL, Valérie. Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2003, roč. 57, č. 8, s. 1177-1233.
- [35] Pharmaceutical International. *Solid phase extraction* [online]. 2014 [cit. 2014-04-30]. Dostupné z: <http://www.pharmaceutical-int.com/article/solid-phase-extraction-training-courses.html>
- [36] RAVINDRA, Khaiwal, László BENCS a René GRIEKEN. Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters. *Spectrochimica Acta*. 2003, č. 58.
- [37] ŽAJGLOVÁ, H. *Aplikace prekoncentračních/separačních technik pro stanovení platiny v životním prostředí atomovou spektrometrií*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 65 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
- [38] CERTIFIED REFERENCE MATERIALS. *JOINT RESEARCH CENTRE: Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)* [online]. 2013 [cit. 2013-04-15]. https://irmm.jrc.ec.europa.eu/reference_materials_catalogue/catalogue/Documents/rm_c_atologue.pdf

- [39] ČSN ISO 8466-1. *Jakost vod – Kalibrace a hodnocení analytických metod a určení jejich charakteristik: Část 1: Statistické vyhodnocení lineární kalibrační funkce*. Praha: Český normalizační institut, březen 1994.
- [40] *World Health Organization* [online]. [cit. 2014-04-30]. Dostupné z: <http://apps.who.int/iris/handle/10665/41580>

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

| | |
|-----|-------------------------------------|
| AAS | Atomová absorpční spektrometrie |
| AES | Atomová emisní spektrometrie |
| CRM | Certifikovaný referenční materiál |
| DPF | Filtr pevných částic |
| EGR | System recirkulace výfukových plynů |
| ETA | Elektrotermická atomizace |
| ICP | Indukčně vázaná plazma |
| MS | Hmotnostní spektrometrie |
| SCR | Selektivně katalyzovaná redukce |
| SPE | Extrakce tuhou fází |
| WHO | Světová zdravotnická organizace |

9 PŘÍLOHY



Obrázek č. 16: nástroje použité k odběru prachu (nahore) a půdy (dole). (autor: R. Dvořák)



Obrázek č. 17: *podjezd za tunelem Pisárky (autor: Rostislav Dvořák)*