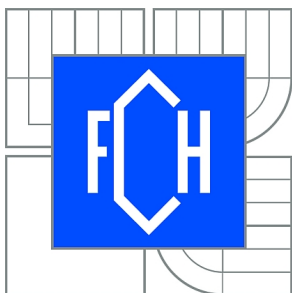


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

RHODIUM V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

RHODIUM IN THE ENVIRONMENT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

KLÁRA KANTOŠOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. RENATA KOMENDOVÁ, Ph.D.

BRNO 2012



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0627/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Klára Kantošová	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)	
Vedoucí práce	Mgr. Renata Komendová, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Rhodium v životním prostředí

Zadání bakalářské práce:

Přehledná literární rešerše týkající se vlastností rhodia a jeho sloučenin, použití, cest vstupu a metod jeho stanovení v jednotlivých složkách životního prostředí.

Termín odevzdání bakalářské práce: 4.5.2012

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Klára Kantošová
Student(ka)

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá charakteristikou rhodia, jeho využitím v automobilovém průmyslu, výskytem ve složkách životního prostředí (ovzduší, půda, vegetace, voda), akumulací a transformacemi. Také jsou popsány způsoby odběru vzorku pro stanovení, způsob přípravy vzorku, separační a zakoncentrovávací techniky nutné před instrumentální analýzou. Práce se dále zabývá nejpoužívanějšími analytickými metodami stanovení rhodia, které jsou spektrofotometrické stanovení, AAS, ICP-AES a ICP-MS.

ABSTRACT

This bachelor thesis focuses on the characteristic of rhodium, its use in the automotive industry, the occurrence in environmental compartments (air, soil, vegetation, water), accumulation and transformations. In this thesis there are also described methods of sampling for determination, the types of sample preparation, separation and preconcentration techniques necessary prior to instrumental analysis. The work also focuses on the most commonly used analytical methods of rhodium determination, which are spectrophotometric methods, AAS, ICP-AES and ICP-MS.

KLÍČOVÁ SLOVA

Rhodium, životní prostředí, extrakce, metody stanovení, AAS, AES, spektrofotometrické stanovení.

KEYWORDS

Rhodium, environment, extraction, methods of determination, AAS, AES, spectrophotometric methods.

KANTOŠOVÁ, K. *Rhodium v životním prostředí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 45 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

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

.....
Klára Kantošová

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala Mgr. Renatě Komendové, Ph.D. za trpělivost, odborné vedení, pomoc a konzultace při realizaci této bakalářské práce.

OBSAH

Obsah.....	5
1. ÚVOD	7
2. RHODIUM.....	8
2.1. Základní charakteristika	8
2.2. Výskyt a těžba	9
2.3. Vlastnosti.....	10
2.4. Příprava	10
2.5. Sloučeniny rhodia.....	11
2.5.1. Oxidy	11
2.5.2. Sulfidy	11
2.5.3. Halogenidy	11
2.5.4. Komplexní sloučeniny.....	12
2.5.5. Organokovové sloučeniny	12
2.6. Použití.....	13
2.6.1. Použití rhodia v autokatalyzátorech	14
3. RHODIUM V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ	16
3.1. Emise platinových kovů	17
3.2. Platinové kovy v matricích životního prostředí	17
3.2.1. Platinové kovy v ovzduší	18
3.2.2. Platinové kovy v půdě, prachu a vegetaci	18
3.2.3. Platinové kovy ve vodách	19
3.3. Transformace platinových kovů.....	20
3.4. Bioakumulace a biodostupnost.....	21
4. STANOVENÍ RHODIA	22
4.5. Vzorkování	22
4.5.1. Silniční prach.....	23
4.5.2. Částice v ovzduší.....	23
4.5.3. Půda a dnové sedimenty	23
4.5.4. Voda	23
4.6. Příprava vzorku	24
4.6.1. Mineralizace	24
4.6.2. Zakoncentrování a separace	24
4.6.2.1. Extrakce kapalina-kapalina	24
4.6.2.2. Extrakce tuhou fází.....	25
4.6.2.3. Měníče iontů.....	29
4.6.2.4. Další metody	31
4.7. Metody stanovení	32
4.7.1. Spektrofotometrické stanovení.....	32
4.7.1.1. Stanovení s cínatou solí.....	33
4.7.1.2. Stanovení s nitroso-deriváty	33
4.7.1.3. Stanovení 1-(2-pyridylazo)-2-naftolem (PAN).....	34
4.7.1.4. Stanovení bis(o-tolyl)thiomočovinou.....	34
4.7.1.5. Stanovení Rhodaminem 6G	34
4.7.1.6. Další metody	34

4.7.2.	Atomová absorpční spektrometrie	35
4.7.2.1.	Plamenová atomová absorpční spektrometrie.....	35
4.7.2.2.	Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací.....	36
4.7.3.	Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	37
4.7.4.	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.....	38
5.	ZÁVĚR.....	40
6.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	41
7.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	45

1. ÚVOD

Rhodium patří mezi platinové kovy, které se přirozeně vyskytují v životním prostředí jen ve velmi malých koncentracích. Tyto kovy jsou ušlechtilé, málo reaktivní a mimořádně chemicky odolné.

Pro své výborné katalytické schopnosti nacházejí nejvýznamnější využití v automobilových katalyzátorech, kde katalyzují chemické reakce snižující emisi škodlivých plynů. Tři nejvýznamnější škodliviny produkované automobily, což je oxid uhelnatý, oxidy dusíku a uhlovodíky, jsou přeměněny na neškodné produkty – oxid uhličitý, dusík a vodu. Z platinových kovů využívaných za tímto účelem má největší význam platina spolu s palladiem a rhodiem. Právě z důvodu tohoto využití rhodia a dalších platinových kovů došlo k nárůstu koncentrací těchto kovů v různých složkách životního prostředí.

Zájem o emise platinových kovů a jejich stanovení vzrostl s otázkou, zda tyto kovy mohou mít škodlivý účinek na zdraví populace, která je v přímém kontaktu s prachem obsahujícím platinové kovy a tedy může docházet k jejich příjmu přímou inhalací částic nebo prostřednictvím jídla a vody.

Jelikož koncentrace rhodia v životním prostředí jsou obvykle velmi nízké, jejich stanovení musí zahrnovat správné vzorkování, účinnou přípravu vzorku, zakoncentrování a dostatečně citlivou analytickou metodu.

2. RHODIUM

2.1. Základní charakteristika

Rhodium objevil v roce 1803 W. H. Wollaston a pojmenoval ho podle růžové barvy roztoků jeho solí (z řečtiny *rhodos* = růžový). Rhodium patří do skupiny platinových kovů (PTK), do které můžeme zařadit také ruthenium, palladium, osmium, iridium a platinu [1].

Pro platinové kovy je charakteristická odolnost vůči kyselinám, tvorba komplexních sloučenin, teplotní rezistence, ušlechtilost. Jejich reaktivita není vysoká, ale mají výborné katalytické schopnosti [2].

Rhodium je velmi vzácný kov, což se promítá i na jeho ceně, která se v období let 2006 až 2011 pohybovala v průměru kolem 4 000 \$ za trojskou unci (trojská unce je základní váhová jednotka na národních a mezinárodních trzích stříbra, zlata, platiny a dalších drahých kovů, jedna trojská unce je přibližně 31,1 g [3]). Z platinových kovů patří mezi nejdražší [4]. Na začátku loňského roku se cena rhodia pohybovala kolem 2 500 \$ za trojskou unci. Pak došlo k výraznému poklesu jeho ceny a na začátku letošního roku se pohybovala kolem 1 400 \$ za trojskou unci. Pokles ceny nejen rhodia, ale i dalších platinových kovů, byl způsoben problémy na finančním trhu (viz. graf č. 1 a graf č. 2). Na jaře loňského roku došlo k poklesu cen těchto kovů kvůli havárii ve Fukušimě, následkem které došlo k výraznému poklesu produkce automobilů vyráběných v Japonsku [5].



Graf č. 1 - Vývoj ceny rhodia v letech 2006 až 2011 [6].



Graf č. 2 - Vývoj ceny rhodia v době od 2.4.2011 do 2.4.2012 [6].

2.2. Výskyt a těžba

Rhodium patří mezi velmi vzácné prvky, jeho koncentrace v litosféře je odhadována na $0,0001 \text{ mg.kg}^{-1}$ [1]. Vyskytuje se v nalezištích platinových rud spolu s ostatními platinovými kovy v doprovodu niklu a mědi [2].

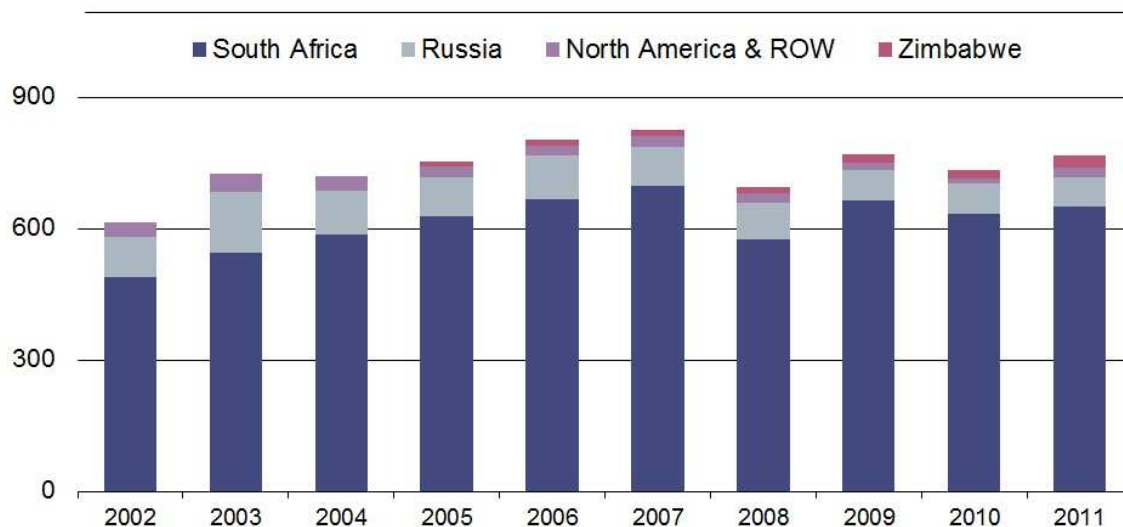
Hlavní světové naleziště platinových kovů je Jižní Afrika (Bushveld Complex), která je největším producentem platiny spolu s produkcí palladia a rhodia jako vedlejšími produkty (viz. graf č. 3). Druhým největším producentem platiny je Rusko (Sibiř), jehož hlavními produkty jsou měď a nikl a jako vedlejší platina a palladium. Dalším nalezištěm je Severní Amerika (Montana, USA), která se zabývá produkcí niklu a dále palladia jako vedlejšího produktu [1, 7].

Po vytěžení se ruda drtí a mele. Částice jsou smíchány s vodou a se speciálními chemikáliemi (koncentrovaná kyselina chlorovodíková, lučavka královská – HCl:HNO_3 3:1). Do kapaliny je čerpán vzduch a vznikají bubliny, ve kterých jsou drženy částice obsahující platinové kovy. Ty plavou na povrchu, ze kterého jsou odstraněny. Obsah platinových kovů v tomto koncentrátu se pohybuje okolo 100 až 1 000 g na tunu. Koncentrát je následně vysušen a taven v elektrické peci při teplotách vyšších než 1500°C . Během tohoto procesu jsou odděleny nežádoucí minerály. Zbytek se převede z pece do konvertoru, kde je vháněn vzduch pro odstranění železa a síry [8].

Na závěr se separují a čistí platinové kovy a malé množství zlata a stříbra. Jako první jsou získávány rozpustné kovy zlato, palladium a platina. Rhodium je získáváno obvykle jako poslední [8].

Rhodium supply by region

Thousand oz



Graf č. 3 – Zásobování rhodiem různými regiony [9]

2.3. Vlastnosti

Rhodium je bílý, tažný, tvrdý kov patřící mezi lehké platinové kovy. V periodické soustavě prvků se rhodium nachází v 5. periodě a 9. skupině. Protonové číslo rhodia je 45, relativní atomová hmotnost 102,9055 a v přírodě se nachází pouze jeden izotop. Elektronová konfigurace je $[\text{Kr}] 4d^8 5s^1$ a elektronegativita má hodnotu 2,28 [1, 10].

Hustota rhodia při 20 °C je $12,39 \text{ g.cm}^{-3}$, teplota tání má hodnotu 1 960 °C a teplota varu 3 760 °C [1].

Rhodium se v červeném žáru za přístupu vzduchu zvolna oxiduje na oxid rhoditý Rh_2O_3 , může pohltit až 2,3 hmot. % kyslíku a tvořit s ním tuhý roztok. V červeném žáru reaguje rhodium také s chlorem za vzniku chloridu rhoditého RhCl_3 , proti fluoru je odolné [1, 10].

Rhodium je velmi odolné vůči kyselinám, včetně lučavky královské. Do roztoku se kovové rhodium nejnádhěji převádí tavením s NaHSO_4 , nebo také zahříváním s koncentrovanou HCl a NaClO_3 v zatavené trubce při 125 až 150 °C [1].

Typické je pro rhodium oxidační číslo III. Může se vyskytovat také v jiném oxidačním stavu, ale nikdy ne větším než VI. Rhodium tvoří poměrně velký počet koordinačních sloučenin [10].

Důležitou vlastností platinových kovů, včetně rhodia, je jejich schopnost katalytického působení [11].

2.4. Příprava

Rhodium je, stejně jako iridium, ruthenium a osmium, získáváno postupy, které jsou používány při oddělování zlata, stříbra a platinových kovů. Na výchozí suroviny se působí lučavkou královskou, která rozpustí zlato, platinu, palladium, a stříbro se oddělí jako rozpustný dusičnan. Nerozpustěný zbytek obsahuje Ru, Os, Ir a Rh. Rhodium se ze směsi oddělí tavením s NaHSO_4 za vzniku roztoku síranu rhoditého. Přidáním hydroxidu sodného vzniká sraženina hydroxidu rhoditého. Tato sraženina se rozpustí v HCl a vzniká roztok $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$. Přídavkem dusitanu sodného a následně chloridu amonného získáme sraženinu

$(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$. Následuje vyluhování HCl , získáme roztok $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$. Po odpaření a vyžhání v proudu vodíku připravíme kovové rhodium [1, 12].

2.5. Sloučeniny rhodia

Jak již bylo zmíněno, pro rhodium je ve sloučeninách typické oxidační číslo III, ale byly dokázány i sloučeniny s jiným oxidačním stupněm např. –I, 0, IV, VI. Oxidační stupeň VI má rhodium pouze ve sloučeninách s fluorem např. RhF_6 [13].

2.5.1. Oxidy

Rhodium tvoří dva oxidy – oxid rhoditý a oxid rhodičitý. Oxid rhoditý Rh_2O_3 je tmavě šedý, má korundovou strukturu a vzniká zahříváním kovového rhodia nebo chloridu rhoditého na $600\text{ }^\circ\text{C}$ v proudu kyslíku nebo termickým rozkladem dusičnanu rhoditého. Také ho můžeme připravit dehydratací žluté sraženiny $\text{RhO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dihydrát získáme působením alkalických hydroxidů na roztoky vzniklé elektrolytickou oxidací rhoditých solí [1].

Oxid rhodičitý RhO_2 lze připravit v hydratovaném stavu elektrolýzou $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$. Na anodě se vylučuje černozeleňá sraženina, která obsahuje kromě hydratovaného oxidu rhodičitého také oxid rhoditý [10, 13].

Bezvodý oxid rhodičitý je černý a připravuje se zahříváním oxidu rhoditého v atmosféře kyslíku za zvýšeného tlaku [1, 2].

Zahříváním Rh_2O_3 za sníženého tlaku můžeme získat RhO a Rh_2O , ty jsou ale metastabilní [10].

2.5.2. Sulfidy

Sulfidy rhodia jsou chemicky odolné vůči kyselinám. Většina jsou polovodiče. Sulfid rhodičitý RhS_2 vzniká přímým slučováním prvků, sulfid rhoditý Rh_2S_3 se vylučuje z vodných roztoků solí Rh^{III} účinkem sulfanu, sulfid rhodičný Rh_2S_5 získáme zahříváním směsi chloridu rhoditého a síry na $600\text{ }^\circ\text{C}$. Podobně můžeme získat také Rh_2Se_5 a Rh_2Te_5 [1, 10].

2.5.3. Halogenidy

Ve vyšších oxidačních stavech (IV, V, VI) tvoří rhodium pouze fluoridy. Hexafluoridy jsou těkavé, velmi reaktivní, tepelně nestálé, oktaedrické pevné látky. Způsobují korozi a připravují se přímým slučováním prvků. Aby se zabránilo při syntéze disociaci, při které se uvolňuje fluor, musí se z horké plynné směsi vymrazovat [1].

Fluorid rhodičný RhF_5 je tmavě červená vysoce reaktivní pevná látka s tetramerní strukturou. Připravuje se opatrným termickým rozkladem z hexafluoridu [1, 2].

Fluorid rhodičitý RhF_4 má červenofialovou barvu a získáme ho působením fluoridu bromitého na bromid rhoditý [1].

Nejběžnější halogenidy rhodia jsou trihalogenidy. Rhodité halogenidy se získávají přímou syntézou z prvků, kromě jodidu rhoditého RhI_3 , který připravujeme srážením vodného roztoku bromidu rhoditého roztokem jodidu draselného [1, 2]. Rhodité halogenidy (bezvodé) jsou ve vodě nerozpustné a málo reaktivní látky, ale jsou známy také hydráty (s výjimkou RhI_3 , který je znám pouze bezvodý) připravovány postupy na mokré cestě [1].

Hexahydrát a nonahydrát fluoridu rhoditého se získávají z vodných roztoků rhoditých solí okyselením HF . Roztoky mají žlutou barvu, za kterou je zodpovědný kationt $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [1].

Trihydrát chloridu rhoditého $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ je tmavě červená hygroskopická látka, která slouží jako nejdostupnější výchozí látka k přípravě dalších sloučenin rhodia a také se používá jako katalyzátor při organických syntézách [1, 13]. Připravuje se převáděním chloru přes zahřátou směs Rh a KCl a extrakcí reakční směsi vodou. Na vzniklý roztok se působí KOH, tím se vysráží hydratovaný oxid rhoditý. Ten je rozpuštěn v kyselině chlorovodíkové a roztok je odpařen dosucha [1].

Bezvodý RhCl_3 je červená prášková látka nerozpustná ve vodě i v kyselinách a připravuje se přímou syntézou z prvků při 450 °C [13].

Při přípravě $\text{RhBr}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se také vychází z kovu, na který působí kyselina chlorovodíková a brom [1].

2.5.4. Komplexní sloučeniny

Rhodium tvoří komplexní sloučeniny, a to jak sloučeniny s komplexním aniontem, tak sloučeniny s komplexním kationtem. V komplexních sloučeninách rhodium převážně uplatňuje koordinační číslo 6 [10].

Většina komplexů Rh^{III} má oktaedrickou strukturu a jsou diamagnetické. Rhodité komplexy jsou připravovány z $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a mají žlutou nebo červenou barvu [2]. Amminkomplexy Rh^{III} se podobají analogickým komplexům kobaltitým a chromitým [13].

Hlavními zástupci rhoditých solí s komplexním kationtem jsou [10]:

Hexaamminrhodité	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6] \text{X}_3$
Acido-pentaamminrhodité	$[\text{RhR}(\text{NH}_3)_5] \text{X}_2$
Dichloro-tetrapyridinrhodité	$[\text{RhCl}_2\text{Py}_4] \text{X}$
Tris(ethylendiamin)rhodité	$[\text{Rh en}_3] \text{X}_3$
Pentaammin-aquarhodité	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})] \text{X}_3$

Hexaaquarhoditý kationt $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ se nachází v roztocích i v pevných krystalohydrátech rhoditých solí, je stabilnější než analogický komplex iridia [2].

Rhodité soli s komplexním aniontem jsou zejména acidosoli $\text{M}_3[\text{RhX}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_2, \text{CN}$ aj.). Známe také sloučeniny typu $\text{M}_2[\text{RhX}_5]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) a sloučeniny s diacetyldioximem (dimethylglyoximem) $\text{M}[\text{RhCl}_2(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{H})_2]$ [10].

Čtyřmocné rhodium se nachází v komplexních sloučeninách typu $\text{M}_2[\text{RhF}_6]$ [10].

Rhodné komplexy jsou čtvercově planární sloučeniny typu $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$. Umožňují hydrogenaci organických nenasycených sloučenin [2].

2.5.5. Organokovové sloučeniny

Nejdůležitější organokovové sloučeniny rhodia jsou karbonyly a metaloceny. Karbonyly rhodia jsou binární, získávají se zahříváním rhodia s CO při tlaku 20 až 30 MPa [2].

Základní binární karbonyly rhodia jsou $[\text{Rh}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ a $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$. Nejstálějším karbonylem je $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$, který se připravuje zahříváním RhCl_3 v atmosféře CO za tlaku 20 MPa a v přítomnosti kovové mědi. Z metalocenů je znám rhodocen $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, který snadno podléhá oxidaci a má sklon k dimerizaci [1].

2.6. Použití

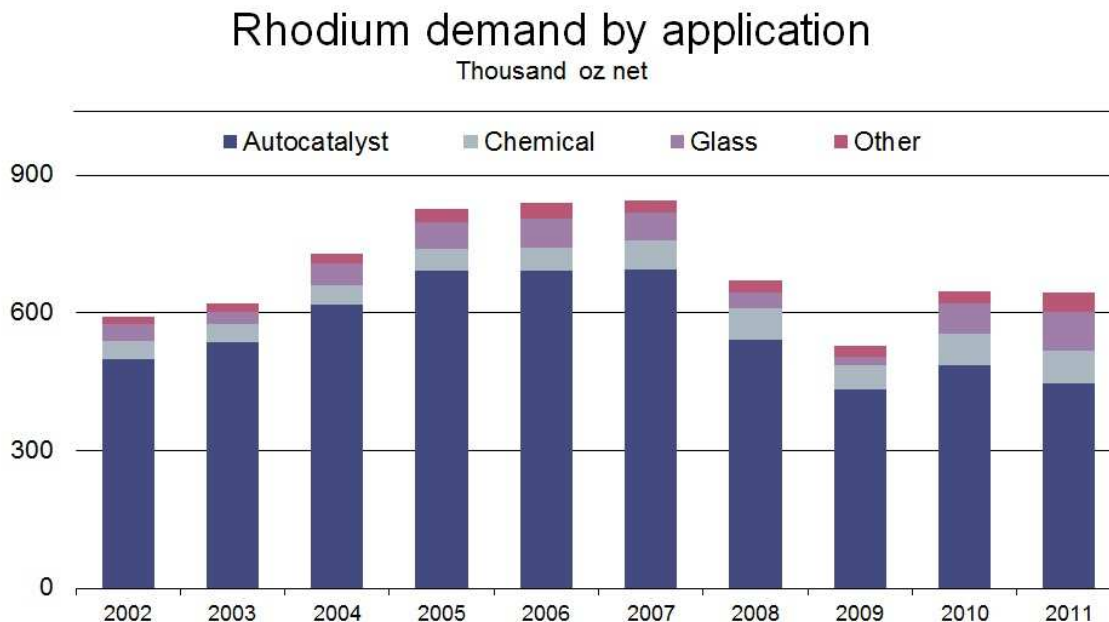
Jelikož je rhodium vzácný prvek, používá se spíše ke speciálním účelům. U rhodia se využívají především jeho dobré katalytické schopnosti, např. v automobilových katalyzátorech k zneškodňování výfukových plynů (viz. graf č. 4) nebo v hydrogenačních a hydroformylačních reakcích, kde je rhodium v podobě fosfanových komplexů [1].

Mnoho chemických procesů používá platinové kovy jako katalyzátory pro zlepšení účinnosti reakcí. Patří mezi ně také průmyslová výroba kyseliny dusičné. Prvním krokem výroby je oxidace amoniaku za vzniku oxidu dusnatého. Pro dosažení vysoké účinnosti se tento krok provádí za zvýšeného tlaku s přítomností katalyzátoru platina-rhodium. Hlavní použití kyseliny dusičné je výroba dusíkatých hnojiv, která jsou zdrojem živin pro rostliny a také zajímavým a dosud opomíjeným zdrojem platinových kovů v životním prostředí [14].

Při výrobě skla se slitiny platiny využívají jako nádoby, které jsou odolné vůči roztavenému sklu. Využívá se zde vysoký bod tání platinových kovů, jejich pevnost a odolnost vůči korozi. Rhodium se používá ve slitině s platinou v různých poměrech od 5 % do 30 %. Rhodium zvyšuje pevnost slitiny a prodlužuje její životnost. Slitina platiny a rhodia je používána při výrobě textilních skelných vláken, LCD skel (používané pro digitální hodinky a přenosné počítače), při výrobě skla obrazovek, aj. [15].

Pro kontrolu emisí aut jsou používány platinové teplotní senzory. Platina a rhodium jsou obsaženy v chemických senzorech detekujících přítomnost oxidů dusíku ve výfukových plynech [16].

Rhodium je dále používáno k ochraně stříbrných povrchů proti zčernání, k výrobě termočlánků pro měření vysokých teplot se používá opět slitina rhodia a platiny [11].



Graf č. 4 – Použití rhodia [9]

2.6.1. Použití rhodia v autokatalyzátorech

Slovo katalyzátor pochází z řeckého *katalýtis*. Katalyzátor je látka vstupující do chemické reakce, kterou urychlí, ale sama z ní vystupuje nezměněná [17, 18].

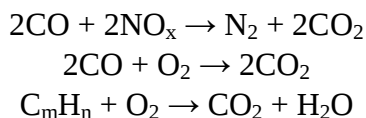
V automobilech je katalyzátor zařízení, umístěné v přední části výfukového systému a přeměňující škodliviny ve výfukových plynech na méně škodlivé látky. V současnosti je katalyzátor schopen odstranit až 97 % uhlovodíků, 96 % oxidu uhelnatého a 90 % oxidů dusíku [17].

První automobily s katalyzátory začaly jezdit v USA a Japonsku v roce 1975 a od roku 1986 také v Evropě. V České republice byly katalyzátory povinné až od roku 1993 [19, 20].

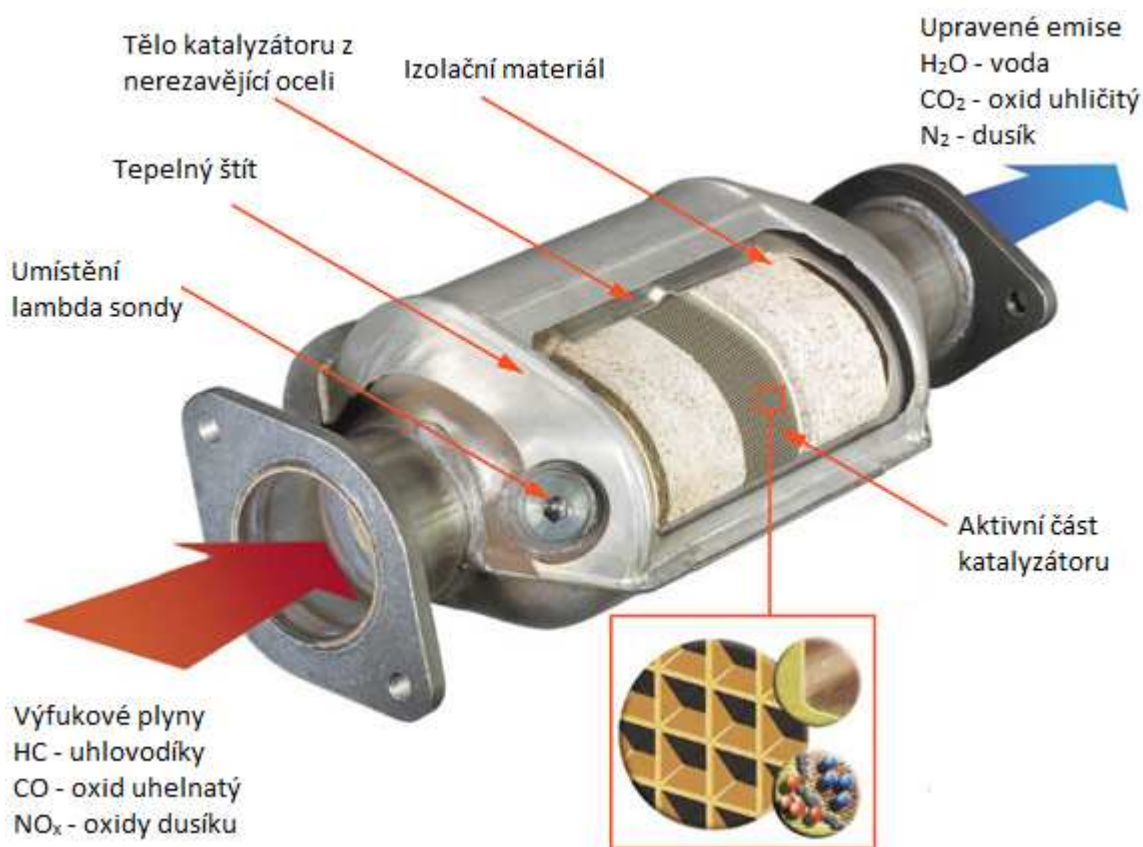
V dnešní době je autokatalyzátor běžnou součástí automobilů, která se montuje do výfukového potrubí za účelem snížit produkci plyných škodlivin. Škodliviny vznikají při spalování uhlovodíkových paliv ve spalovacích motorech následkem nedokonalého spalování a poté jsou emitovány do ovzduší [21]. Mezi tyto škodliviny se řadí oxid uhelnatý CO, uhlovodíky C_mH_n a oxidy dusíku NO_x . Na produkci škodlivin má vliv kvalita spalování, stav motoru, režim chodu motoru, kvalita a čistota paliva, aj. [17, 19].

Tyto škodlivé plyny se pomocí katalyzátoru přeměňují na oxid uhličitý CO_2 , vodní páru H_2O a plyný dusík N_2 , což jsou plyny vyskytující se v atmosféře. K tomuto čištění plynů dochází v důsledku oxidačně-redukčních reakcí, které umožňuje kombinace tepla a vzácných kovů, především platiny, rhodia a palladia [19]. Oxidy dusíku a oxid uhelnatý jsou eliminovány společně redoxní reakcí na Rh katalyzátoru, kde se oxid uhelnatý oxiduje na oxid uhličitý a oxidy dusíku jsou redukovány na neškodný dusík. Současně jsou oxid uhelnatý a uhlovodíky oxidovány na Pt katalyzátoru [20].

Základní reakce probíhající v katalyzátoru [21]:



Katalyzátor je tvořen ocelovým nosičem se strukturou tzv. medového plástu, tenká folie z vysoce legované oceli je stočena do tvaru písmene „S“. Tím se redukuje vnitřní pnutí při vysokých teplotních změnách. Na nosiči je nanášena porézní vrstva oxidu hlinitého (alumina) odolná vůči vysokým teplotám a opakovanému střídání teplot [19, 21, 22]. Tato vrstva aluminy se skládá přibližně z 90% $\gamma-Al_2O_3$ a směsi základních kovových aditiv, hlavně oxidů Ce, Zr, La, Ni, Fe, Ti, Y, W a některých kovů alkalických zemin. Tato aditiva zvyšují výkon katalyzátoru, slouží jako stabilizátory proti poškození a stárnutí. Platinové kovy, Pt, Pd a Rh, jsou obvykle uchyceny na povrch aluminy impregnační kyselinou hexachloroplatičitou, chloridu palladnatého a chloridu rhoditého. Redukcí těchto prekurzorů v proudu vodíku při 500 °C získáme katalyticky aktivní, vysoce dispergované částice platinových kovů s průměrem 1–10 nm [20].



Obr. 1 – Automobilový katalyzátor [24]

Platinové kovy jsou v katalyzátorech kombinovány v různých poměrech. Nejprve byly používány katalyzátory Pt-Rh v poměru 10:1 v USA a 5:1 v EU. Koncem osmdesátých let došlo k nárůstu cen obou prvků a začaly se vyrábět katalyzátory Pt-Pd. S dalším vývojem se na počátku devadesátých let objevily katalyzátory Pt-Pd-Rh a také Pd-Rh [22]. Běžný třícestný katalyzátor obsahuje zpravidla 0,08% Pt, 0,04% Pd a 0,005-0,007% Rh [20].

Katalyzátory se v praxi dělí na dvoucestné a třícestné. Toto dělení je prováděno na základě toho, kolik škodlivin je katalyzátor schopen účinně likvidovat. Dále můžeme dělit katalyzátory na keramické a kovové [17, 21].

Keramické katalyzátory mají keramickou vložku a jejich výhodou je nižší cena. Nevýhodou těchto katalyzátorů je větší citlivost na poškození mechanické i chemické [17]. Kovové katalyzátory mají kovovou vložku a nejsou tak citlivé na mechanické poškození [17].

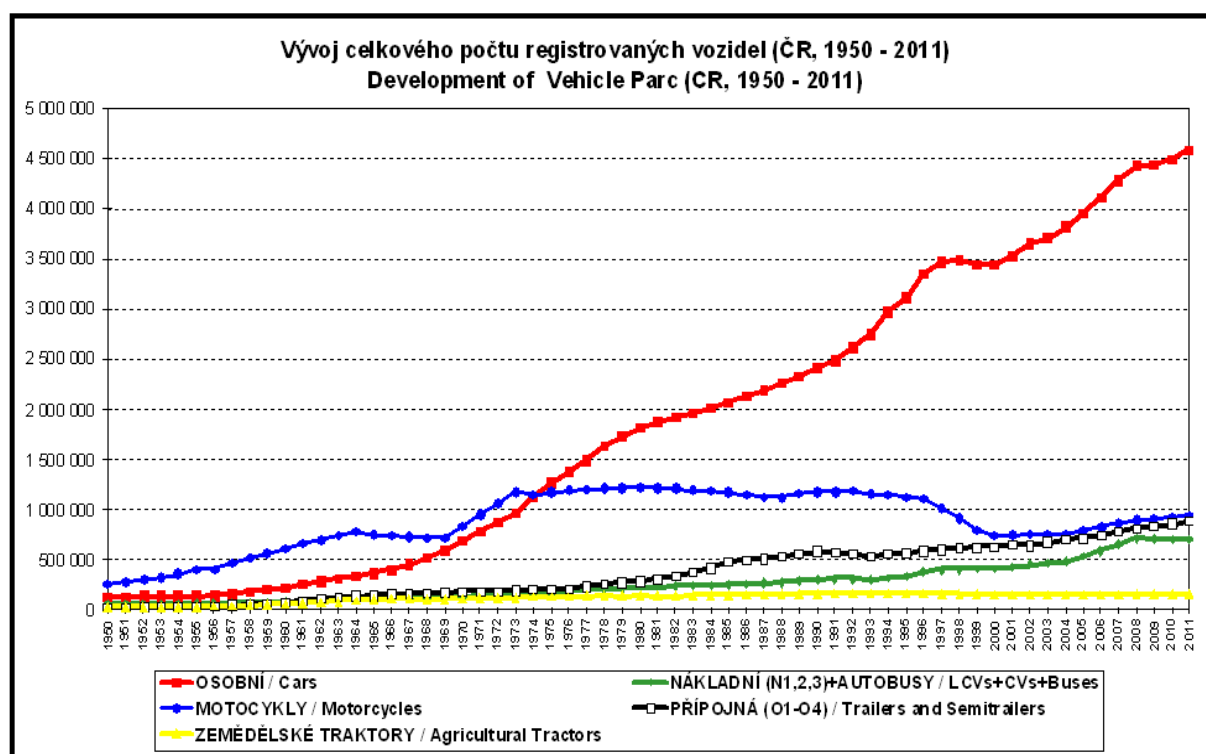
Dvoucestné oxidační katalyzátory snižují emise oxidu uhelnatého a uhlovodíků. Pro správnou funkci je podmínkou dostatečné množství kyslíku ve spalínách [21].

Dnes jsou nejčastěji používány třícestné katalyzátory, kterými se z výfukových plynů odstraní všechny tři škodlivé složky současně. Na rozdíl od dvoucestného katalyzátoru zde dochází také k redukci emisí oxidů dusíku [21]. Třícestný katalyzátor funguje správně pouze v úzké oblasti poměru paliva a vzduchu, v tzv. okně. Pro pohyb motoru v tomto okně je potřeba použít zpětnovazební smyčku pro řízení palivové směsi s tzv. lambda sondou. Lambda sonda nastavuje poměr paliva a vzduchu tak, aby motor pracoval v optimálním režimu [17].

3. RHODIUM V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

Platinové kovy se přirozeně nacházejí v zemské kůře ve velmi nízkých koncentracích [20]. Zvyšování jejich koncentrací v životním prostředí je důsledkem antropogenní činnosti. Podstatným zdrojem platinových kovů v životním prostředí, tedy i rhodia, jsou automobilové katalyzátory. Od doby zavedení katalytických konvertorů došlo k podstatnému růstu emisí platiny, palladia a rhodia, což má za následek zvyšující se koncentrace těchto kovů v různých složkách životního prostředí. Platinové kovy jsou emitovány v malých množstvích při mechanicko-termickém zatížení katalyzátorů. Vzhledem k neustále narůstající automobilové dopravě (viz. tabulka č. 1 a obr. 2) dochází ke zvyšování koncentrace těchto emitovaných platinových kovů v různých matricích životního prostředí, jako jsou např. částice v ovzduší, půda, silniční prach, vegetace, řeky, sedimenty [20, 22].

Další zdroje, které významně přispívají k antropogenním emisím PTK (platinových kovů) jsou průmysl zpracování PTK a nemocniční odpadní vody. Průmysl způsobuje kontaminaci platinovými kovy především ve svém okolí, tyto emise mohou být transportovány větrem. V nemocnicích jsou PTK součástí léků proti rakovině, které jsou téměř úplně vyloučeny pacienty a obohacují životní prostředí prostřednictvím odpadních vod v plně biodostupné formě [27].



Obr. 2 – Vývoj počtu registrovaných vozidel v ČR (1950-2011) [25]

Tabulka č. 1 – Vývoj počtu vozidel v letech 2005 až 2010 [26]

	2005	2006	2007	2008	2009	2010
motocykly	794 000	822 703	860 131	892 796	903 346	924 291
osobní automobily	3 958 708	4 108 610	4 280 081	4 423 370	4 435 052	4 496 232
mikrobusy a autobusy	20 134	20 331	20 416	20 375	19 943	19 653
nákladní vozidla	415 101	468 282	533 916	589 598	587 032	584 921
silniční tahače	24 060	22 622	20 915	17 814	14 735	13 045

3.1. Emise platinových kovů

Během provozu katalyzátoru je vrstva aluminu chemicky a fyzicky namáhána rychle se měnícími oxidačními a redukčními podmínkami, vysokou teplotou a mechanickým otěrem, což má za následek emisi platinových kovů do životního prostředí. Množství a rychlost těchto emisí jsou ovlivněny rychlostí automobilu, typem motoru, druhem a stářím katalyzátoru a typem palivových přísad. Emise mohou být zesíleny nepříznivými provozními podmínkami, které mohou dokonce zničit katalytický konvertor [20].

Optimální provozní teplota katalyzátorů je 600 až 700 °C, při vysoké teplotě se porézní vrstva γ -aluminu mění na neporézní α -formu a termickou degradací také vznikají oxidy platinových kovů. Při trvale vysoké teplotě dochází ke ztrátě aktivního povrchu. Chemickou deaktivaci způsobují katalytické jedy, které přichází s palivem (olovo, síra) nebo z přísad motorového oleje (zinek, fosfor). Příčinou mechanických ztrát aktivních kovů je omezená přilnavost katalytické vrstvy na nosiči. Následně jsou částice obsahující platinové kovy uvolňovány do životního prostředí [22].

Platinové kovy jsou primárně emitovány do ovzduší, pak dochází ke kontaminaci dalších matric, zvláště podél silničních komunikací a v městských aglomeracích [19].

Množství platinových kovů uvolněných z katalytických konvertorů se může vyhodnocovat metodami přímými nebo nepřímými. Přímé stanovení ve výfukových plynech vyžaduje účinné vzorkovací metody umožňující odebrat reprezentativní množství uvolněných částic. Vzorkování může být prováděno za laboratorních podmínek na počítačem řízeném dynamometru. Nepřímé metody zahrnují stanovení platinových kovů v různých matricích životního prostředí [20].

Experimenty na dynamometru byly prováděny na různých motorech, s katalyzátory různých výrobců a odlišného stáří. Bylo zjištěno, že s rostoucí simulovanou rychlostí auta, roste také rychlost emisí. Motor s menší silou (1,4 l) emitoval čtyřikrát méně Pt než motor 1,8 l. Když byly srovnány katalyzátory různého stáří za podmínek vysoké rychlosti (130 km·h⁻¹) bylo zjištěno, že starý katalyzátor má pětinašobně nižší emise v porovnání s novým. Také provozní podmínky mají vliv na emise platinových kovů. Při simulované jízdě městem byly emise Pt větší než při jízdě konstantní průměrnou rychlostí 80 km·h⁻¹. Katalyzátory různých výrobců nevykazují podstatné rozdíly v emisích. U dieselových motorů jsou emise platiny až o dva řády vyšší než u benzínových motorů. Za reálných podmínek při řízení jsou emise vyšší než za experimentálních podmínek. Reálně jízdní podmínky jsou ovlivněny různými faktory, jako například selhání motoru, těžké jízdní podmínky nebo nevhodná obsluha [19, 20].

3.2. Platinové kovy v matricích životního prostředí

Platinové kovy jsou emitovány z různých zdrojů a následně jsou rozptýleny a akumulovány v různých částech životního prostředí. Z počátku byl poměr koncentrací Pt:Rh v životním prostředí shodný s jejich uplatněním v katalytických konvertorech (tedy 5:1). Později se složení platinových kovů v katalyzátorech měnilo, tedy i jejich koncentrace v prostředí [20].

Stanovení stopových množství platinových kovů v matricích životního prostředí vyžaduje vysoce citlivé analytické metody. Největší pozornost je věnována platině, rhodium začalo být sledováno teprve v nedávných projektech [20].

3.2.1. Platinové kovy v ovzduší

Analytické metody zabývající se stanovením PTK v této matrici se potýkají s několika problémy, mezi které patří hlavně nízký obsah PTK ve vzorcích a četné interference. Koncentrace antropogenních platinových kovů se značně liší v závislosti na místě odběru vzorku a na hustotě dopravy [20].

Bylo zjištěno, že počasí a sezónní podmínky nemají významný vliv na koncentraci PTK v ovzduší. Krátkodobé rozdíly v koncentracích PTK v silničním prachu mohou být způsobeny vlivem větru a deště, ale dlouhodobé trendy jsou ovlivněny podílem PTK použitých v katalytických konvertorech. Stanovením PTK ve vzorcích ovzduší bylo zjištěno, že akumulace a rychlost emise je podstatně větší než bylo předpokládáno z experimentů na stacionárních motorech [20].

Bylo provedeno několik studií zabývajících se stanovením PTK v ovzduší na různých místech, s různou hustotou dopravy. Experimenty ukazují, že koncentrace Rh v ovzduší se pohybuje od desetin po několik desítek $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$. Dále bylo zjištěno, že koncentrace PTK, včetně Rh, je vyšší v okolí dálnic a silnic s vysokou hustotou dopravy. Zereini (2001) pozoroval zvýšení koncentrace platiny a rhodia v ovzduší v průběhu deseti let v Německu (od roku 1988 do 1998), kde koncentrace rhodia byla v roce 1988 stanovena na $7,5 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ a v roce 1998 koncentrace stoupla na $31,5 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ [20].

3.2.2. Platinové kovy v půdě, prachu a vegetaci

Koncentrace PTK v půdě, prachu a rostlinách v blízkosti silnic s velkou hustotou dopravy jsou daleko vyšší než přirozený výskyt těchto kovů. Několik studií se zabývalo vzorkováním těchto matric přilehlých k těžce zatíženým dálnicím a silnicím. Výsledky analýz těchto vzorků ukázaly vzestupný trend koncentrace platinových kovů v průběhu času a velký vliv dopravních podmínek [20].

Vstup platinových kovů do půdy je ovlivněn místními podmínkami, především hustotou dopravy, vzdáleností od silničního tahu, převládajícím směrem větru, bariérami (například vegetace) a změnami místního životního prostředí (Cubelic, 1997) [20].

Koncentrace PTK v silničním prachu a v půdě klesá s rostoucí vzdáleností od silnice (viz. obr. 3) a také významně klesá s rostoucí hloubkou odebrání vzorku. Nejvyšší hodnoty se nacházely v silničním prachu odebraném z tunelů [28, 29].

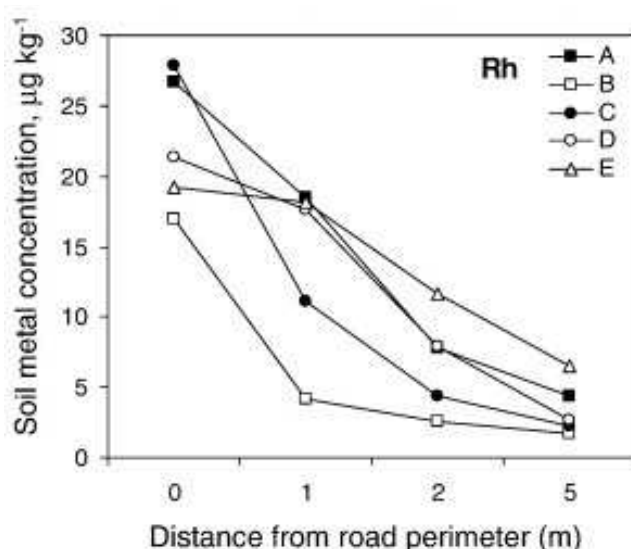
V období od roku 1990 do roku 1997 v jihozápadním Německu podstatně vzrostl obsah PTK v silničním prachu o 50 až 300 % (Schäfer). Největší hodnoty byly zjištěny v silničním prachu odebraném ve velkých městech [27]. Bylo monitorováno území s intenzitou dopravy 100 000 – 120 000 vozidel za den a bylo pozorováno, že koncentrace platinových kovů v půdě se zmenšuje s rostoucí vzdáleností od silnice a s rostoucí hloubkou vzorkování. Obsah Pt, Rh a Pd v silničním prachu byl stanoven na $1\,000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ Pt, $110 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ Rh a $100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ Pd [20].

Kůra stromů je účinným substrátem pro akumulaci atmosférického aerosolu a prachových částic, proto byla použita jako pasivní biomonitor pro polutanty v ovzduší. Byly analyzovány vzorky kůry javoru, buku, topolu a jírovce z oblasti venkova, měst a míst přilehlých k průmyslové oblasti (Becker, 2000). Koncentrace platiny v nekontaminované kůře byla menší než $0,01 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, kontaminované vzorky obsahovaly až několik $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ [2, 20].

Hlavní kontaminace rostlin je povrchová, koncentrace PTK na povrchu rostlin (větve, listy, jehlice) je velmi vysoká ve srovnání s kořeny rostlin [27].

Také byly provedeny experimenty ve skleníku, kde byly pěstovány rostliny na kontaminované půdě z prostředí dálnice a byl zjištěn efektivní příjem PTK emitovaných z dopravy. Rychlost příjmu kovů byla největší pro palladium a byla srovnatelná s rychlostí příjmu esenciálního zinku. Platina a rhodium měly rychlost příjmu odpovídající příjmu Sb, Ni, Cu. Tato vysoká rychlost příjmu emitovaných PTK různými typy rostlin dokazuje větší mobility těchto kovů než bylo očekáváno [27].

Ke kontaminaci těmito kovy nedochází pouze v blízkosti velkých silnic a dálnic a v městských aglomeracích. Znečištění PTK bylo objeveno také ve vysokých nadmořských výškách a daleko od obydlených oblastí. Bylo zjištěno, že koncentrace platiny ve vzorcích sněhu z Grónska a Alp má významný rostoucí charakter od roku 1975. Také byla pozorována rostoucí koncentrace Pd a Rh ve vzorcích ledu a sněhu z Mont Blanc. Toto znečištění má pravděpodobně za následek dálkový transport troposférou Země [20].



Obr. 3 – Příklad klesající koncentrace s rostoucí vzdáleností od silnice (A-E označují různá místa odběru vzorku) [28]

3.2.3. Platinové kovy ve vodách

Růst koncentrace PTK byl zaznamenán také v různých částech vodního ekosystému, jako jsou dešťové srážky, povrchová, podzemní a mořská voda, sedimenty. Toto obohacení platinovými kovy může být spojeno s jejich uvolňováním z katalytických konvertorů a je důkazem jejich mobility [20].

Ke kontaminaci může docházet splachem PTK z frekventovaných silnic. Ve Velké Británii (De Vos, 2002) byla zkoumána distribuce PTK v řece Stour (Kent). Největší koncentrace kovů byla zjištěna v sedimentech, kam byly spláchnuty z dálnice. Maximální obsah PTK byl $50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. Zato nejmenší hodnoty byly zaznamenány v usazených horninách. Celkový obsah PTK v říčních sedimentech se pohyboval v rozmezí $0,4\text{--}10,8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. Závěrem bylo, že distribuce PTK v sedimentech silně odpovídá způsobu využití půdy (venkov nebo město) a místu vypouštění vody z čistírny odpadních vod, ale přesný zdroj polutantů nemohl být jasně identifikován. K znečištění přispívají kromě automobilových katalyzátorů také další antropogenní zdroje (jako například nemocniční odpad nebo průmysl), které způsobují posun jejich koncentračních poměrů v maticích, a tudíž nezávisí pouze na poměru využití v katalyzátorech [20].

I když jsou koncentrace antropogenních PTK ve vodách poměrně nízké v porovnání s ostatními matricemi životního prostředí, větší dopad mohou mít tyto polutanty na vodní život v důsledku bioakumulace [20].

3.3. Transformace platinových kovů

Jak již bylo řečeno, koncentrace platinových kovů v životním prostředí vlivem antropogenní činnosti podstatně stoupá. Ukázalo se, že rozšíření těchto kovů je proces celosvětový. Proto je nutné zkoumat, jak se tyto kovy mohou interakcí s matricemi životního prostředí stát chemicky a biochemicky aktivní a mobilní a pomocí toho předpovědět možné nebezpečí pro lidskou populaci [20, 28].

Vliv na transport a transformaci PTK má intenzita dopravy, osídlení oblasti, kvantita a kvalita vody a doba zdržení PTK v matrici [20].

Pokud se jedná o půdy, tak mezi podmínky ovlivňující transformaci PTK patří pH, redoxní podmínky, struktura a složení půdy, přítomnost organických látek (humínové kyseliny), jílové minerály, používání posypové soli na silnicích. Tyto podmínky mohou ovlivnit mobilizační procesy a tím i dopad kontaminace platinovými kovy [28].

Byl proveden experiment (Zereini, 1997), kde byl rozdrčen a pomlet katalytický konvertor na částice o velikosti menší než 63 μm a byla zkoumána mobilita PTK. Vzorový materiál byl smíchán s půdou za různých podmínek pH, koncentrace chloridů a síry. Byla stanovena rozpustnost Pt a Rh. Výsledky tohoto vzorového experimentu byly dále srovnány s výsledky získanými s použitím různých materiálů ze životního prostředí (např. půda, sedimenty, povrchová voda, prach z tunelu). Největší rozpustnost platiny a rhodia byla stanovena v dešťové vodě s $\text{pH} = 1$, celková rozpustnost byla 0,35-0,5 % Pt a 1,0 % Rh. Půda v blízkosti silnic má za přirozených podmínek hodnoty pH v rozmezí 5-8. V tomto intervalu je celková rozpustnost kovů nižší, a to 0,01-0-0,025 % Pt a 0,05 % Rh. Výsledkem zkoumání je zjištění, že rozpustnost Rh je větší ve srovnání s Pt [20].

Dále bylo zjištěno, že rostoucí koncentrace NaCl nemá viditelný účinek na rozpustnost platiny a rhodia. To nám naznačuje, že v přírodě nedochází k sezónním změnám v rozpustnosti těchto kovů. Maximální rozpustnost je 0,03 % Pt a 0,6 % Rh [20].

S rostoucí koncentrací síry v půdě byla pozitivně ovlivněna rozpustnost Pt, ale rozpustnost Rh zůstala nezměněná. Maximální hodnoty rozpustnosti byly 0,03 % Pt a 0,05-0,06 % Rh [20].

Je důležité provádět experimenty na rozpustnost PTK nejen na vzorovém materiálu, ale na reálných vzorcích. Přímá analýza výfukových plynů stanovila, že méně než 10 % PTK uvolněných z nových katalytických konvertorů jsou rozpustné, zatímco pro staré katalyzátory byla tato hodnota větší (zvláště pro Rh a Pd) [20].

Významné transportní medium pro částice PTK je dešťová voda. Byly odebrány vzorky sedimentů z odvodňování ve Frankfurtu, které ukázaly nízkou mobilitu a nepatrnou rozpustnost PTK. Podobně byly vzorkovány sedimenty z odtokové nádrže (1987-1995), kde bylo zjištěno, že poměr Pt:Rh zůstává konstantní, což nám indikuje společný zdroj, katalytické konvertory [20].

V nedávné době byla zkoumána rozpustnost PTK v tucích v oktanolu za přítomnosti komplexotvorných činidel, jako například L-methionin, thiomočovina, EDTA, humínové látky. L-methionin a thiomočovina snižují rozpustnost v tucích, zatímco ostatní činidla zvyšují přesun PTK do oktanolové fáze [20].

Také byly prováděny experimenty na zjištění příjmu PTK z kontaminované půdy rostlinami. Byla stanovena koncentrace PTK ve vzorcích trávy a porovnána s jejich celkovou koncentrací v půdě. Koncentrace Rh a Pt v půdě se významně vztahovala ke koncentraci těchto kovů v rostlinách. To dokazuje, že PTK obecně považované za inertní mohou podléhat určitým změnám a stát se biodostupnými pro vegetaci [28].

Obvykle akceptovaným faktem je, že emise PTK jsou v kovové a oxidované formě a emitované částice jsou obvykle považovány za inertní. Ale existuje důkaz, že malá část uvolněných částic je rozpustná a v kontaktu s různými sloučeninami v životním prostředí mohou podlehnout transformaci (rozpuštění, adsorpce, desorpce). Tím může dojít ke změně chování Pt, Pd a Rh a mohou se formovat PTK sloučeniny schopné vstoupit do potravního řetězce. Proto je nutné porozumět transformačním procesům platinových kovů a posoudit vliv podmínek na jejich biodostupnost [20, 28].

3.4. Bioakumulace a biodostupnost

Rostoucí koncentrace platiny a rhodia ve složkách životního prostředí, která je způsobená využíváním katalytických konvertorů Pt/Rh v automobilech, vyvolává otázky týkající se biodostupnosti těchto potenciálně nebezpečných kovů. Nicméně pro rhodium a palladium je stále nedostatek přesných analytických metod [27].

Bylo provedeno pouze pár experimentů zabývajících se bioakumulací rhodia a palladia. Protože je rhodium využíváno v katalyzátorech v mnohem menším množství než platina, získalo na důležitosti až v posledních letech jako náhrada tohoto drahého kovu. Koncentrace rhodia a palladia ve vzorcích vystavených vlivu dopravy je stále o 1-2 řády nižší než koncentrace platiny [27].

Poznatky o příjmu PTK byly získány především z experimentů s vysokými dávkami dobře rozpustných solí těchto kovů. Příjem a akumulace mohou být dobře pozorovány na vodním hyacintu díky jeho schopnosti asimilovat velké množství přechodných kovů z roztoků. Vodní hyacint byl schopen přijmout PTK i z velmi zředěných roztoků do různých úrovní v závislosti na schopnosti kovů tvořit komplexy v pořadí $Pt^{II} > Pd^{II} > Rh^{III}$. Po přidání Pt^{II} k hyacintu byly nejvýznamnějším symptomem toxicity červeno-hnědé pruhy na listech. Na rozdíl od toxických účinků platiny, po přidání rhodia ve formě $Na_3[RhCl_6]$ došlo k nárůstu jeho biomasy [20].

Experimenty zaměřené na bioakumulaci Pd a Rh rostlinami v živném roztoku vedly k relativnímu pořadí toxicity stanovené vizuálním hodnocením, z hlediska oxidačních stavů Pt^{II} , $Pd^{II} > Pt^{IV} \gg Rh^{III}$. Tyto rostliny však byly vystaveny extrémně vysokým koncentracím ve vodě rozpustných PTK komplexů. Kovy byly akumulovány v kořenech a následně transportovány do vrchních částí rostliny, což bylo spojeno s toxickými symptomy. Relativní pořadí bioakumulace bylo $Pd > Pt \gg Rh$, které odpovídá pořadí toxicity [20, 27].

Reálnější experimenty byly prováděny s rostlinami rostoucími v půdě kontaminované dopravou. Tyto experimenty zjistily stejné pořadí příjmu PTK [27].

Prostřednictvím antropogenních emisí se mohou platina, palladium a rhodium akumulovat v sladkovodních tocích a v sedimentech ústí řek a tím ovlivňovat vodní život. Účinek na vodní organismy závisí na jejich biologické dostupnosti. Vodní bezobratlí živočichové tvoří podstatnou součást potravy sladkovodních ryb a mohou být tedy považovány za významný krok v potravním řetězci [20].

Několik studií se zabývalo příjmem platinových kovů emitovaných z dopravy zvířaty, aby prokázaly biodostupnost Pt, Pd a Rh. Experimenty byly prováděny na žížalách, krysách,

slávkách, úhořích a dalších. Bylo zjištěno, že vodní organismy do značné míry akumulují emitované PTK. Nejvíce biologicky dostupné bylo zjištěno palladium, za ním následuje platina a rhodium. V parazitech úhořů bylo rhodium akumulováno 1 600krát více než byla koncentrace ve vodě, zatímco příjem hostitelem nebyl zjištěn [20].

Ve Švédsku bylo zkoumáno peří dravců a byl pozorován růst koncentrace Pt, Pd a Rh v devadesátých letech. Významné obohacení rhodiem bylo stanoveno ve vzorcích ze sokola stěhovavého a krahujce [20].

Jak bylo dokázáno množstvím experimentů, rostliny mohou v různé míře akumulovat antropogenní platinové kovy. To je ovlivněno typem rostliny, dobou kontaktu se zdrojem emisí, stavem, druhem PTK (především se jedná o schopnost tvořit komplexy) a povětrnostními podmínkami. Bylo prokázáno, že některá zvířata a lidé jsou také součástí bioakumulačního procesu, což může mít za následek různá zdravotní rizika [20].

Rhodium emitované automobilovými katalyzátory pravděpodobně nebude v blízké době považováno za potenciální zdravotní riziko a to hlavně díky skutečnosti, že jeho koncentrace v životním prostředí jsou zatím extrémně nízké, ale neustále rostou.

4. STANOVENÍ RHODIA

Koncentrace platinových kovů v různých matricích životního prostředí výrazně stoupá, což má za následek různá ekologická rizika a možné ohrožení lidského zdraví. Jelikož se platinové kovy vyskytují v životním prostředí ve stopových množstvích, jsou pro jejich stanovení požadovány velmi citlivé analytické metody [30].

Jak již bylo zmíněno, hlavním zdrojem PTK jsou katalytické konvertory. Množství PTK uvolněných z katalyzátorů do životního prostředí může být vyhodnoceno stanovením jejich obsahu ve výfukových plynech (experimenty jsou prováděny v laboratoři na dynamometrech) nebo stanovením koncentrací PTK v matricích životního prostředí (půda, částice v ovzduší, voda, sedimenty, silniční prach) a porovnáním těchto dat s dopravními statistikami [19, 30].

Zkoumání obsahu PTK ve vzorcích životního prostředí je velká výzva kvůli velmi nízkým koncentracím, interferencím způsobeným matricí, problémům s kvantitativním rozpuštěním, nedostatku vhodných referenčních materiálů pro extrémně stopové koncentrace a neuspokojivým metrologickým znakům analytických technik užívaných při stanovení. Pro tyto důvody je nutné před samotnou instrumentální metodou stanovení zařadit další kroky analytických procedur jako je rozložení, separace a zakoncentrování za účelem získat spolehlivé analytické výsledky [30, 31].

Přesné stanovení nízkých koncentrací platinových kovů ve vzorcích životního prostředí je možné pouze s instrumentální technikou vyznačující se nízkými limity kvantifikace. Aby se zabránilo kontaminaci vzorku nebo ztrátám analytu je potřeba správné vzorkování a předúprava vzorku [30].

4.5. Vzorkování

Mezi matrice životního prostředí, které byly vzorkovány pro stanovení platinových kovů, patří silniční prach, částice v ovzduší, půda, sedimenty, voda, odpadní voda a také biologické vzorky [30].

4.5.1. Silniční prach

Silniční prach se stává důležitým ukazatelem stavu životního prostředí. Vzorky mohou být posbírány přímo ze silničního povrchu pomocí kartáče s nylonovými štětinami a plastové lopatky. Toto nářadí je považováno za jednorázové. Vzorky jsou sbírány za použití latexových rukavic a přemístěny do plastového vaku na vzorky. Vzorkování může být také provedeno pomocí komerčně dostupných vakuových vzorkovačů vybavených celulózovým filtrem. Také musí být přesně určena velikost reprezentativního vzorku kvůli opakovatelnosti měření, což obvykle závisí na velikosti částic [30].

4.5.2. Částice v ovzduší

Stanovení PTK v atmosférickém aerosolu je velmi důležité kvůli možnému vlivu na lidské zdraví. Molekuly těchto kovů mohou pronikat do lidského těla prostřednictvím dýchacích cest (částice menší než 10 μm). Vzdušné částice se vzorkují pumpováním známého objemu vzduchu (10-80 m^3) přes filtr po dobu 24-72 hodin. Nejčastěji se využívá vzorkovač vybavený rotační pumpou a 0,8 μm celulózovým filtrem [30].

K vzorkování poléťavých prachových částic (Šucmanová, 2002) mohou být použity středně objemové čerpadlo VAPS a vysokoobjemové PS-1. Čerpadlo VAPS (Versatile Air Pollution Samolet) rozděluje částice do frakcí $\text{PM}_{2,5}$ (objem vzduchu 22-26 m^3 za 24 hodin) a PM_{10} (objem vzduchu cca 5 m^3 za 24 hodin). Čerpadlo PS-1 umožňuje odběr vzduchu 250-400 m^3 za 24 hodin [22].

4.5.3. Půda a dnové sedimenty

Vzorky půdy a sedimentů mají komplexní složení, které může být srovnatelné se silničním prachem. Platinové kovy obvykle vykazují malou mobilitu v půdách. Nicméně určité typy PTK vázané na půdní částice mohou být remobilizovány a vstoupit do potravního řetězce prostřednictvím příjmu rostlinami. Také dochází k významné akumulaci Pt, Pd a Rh. Koncentrace kovů klesá s rostoucí vzdáleností od silnice a s rostoucí hloubkou odběru vzorku. Půda pro stanovení je odebírána z různých hloubek (0-5 cm) s cílem získat informace o mobilitě PTK [30].

Odběr vzorku je prováděn různými přístroji, od nejjednodušších rýpadel až po specializované vzorkovače se složitou technikou. McConnell představil metodu odběru, která zahrnuje přistání helikoptéry vybavené plováky na hladině jezera a spuštění trubkového vzorkovače vybaveného nylonovým provazem. Uzavírací klapka na dně trubice se otevírá při dopadu na sedimenty a uzavírá po jejich získání. Při vzorkování musí být brány v úvahu parametry sedimentů, jako např. složení, pH, redoxní potenciál, vodivost a barva vody nad sedimenty. Vzorky půdy a sedimentů jsou nejčastěji ukládány v polyethylenových nebo teflonových nádobách [30].

4.5.4. Voda

Pro stanovení je potřeba získat vzorky o objemu několika mililitrů, objem vzorku závisí na rozsahu analýzy. Vzorky mohou být odebrány do pevných polypropylenových lahví předem vyčištěných 0,1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyselinou chlorovodíkovou a vymytých deionizovanou vodou. Důležité je zabránit zachytu vzduchových bublin, jelikož by mohlo docházet k difuzi některých analytů do plynné fáze. Vzorky vody jsou po odběru filtrovány přes membránový filtr s póry o velikosti 0,45 μm , okyseleny koncentrovanou kyselinou dusičnou a uchovány

zmražené až do analýzy. Uchované vzorky musí být analyzovány do několika dnů po jejich odběru a to kvůli možné adsorpci kovů na stěny nádoby a tedy ztrátám analytu [30, 31].

4.6. Příprava vzorku

Před konečným stanovením platinových kovů musí být provedena správná příprava vzorku a to mineralizace, extrakce a zakoncentrování analytu. Způsob úpravy musí být volen tak, aby neovlivňoval fyzikálně-chemické vlastnosti analytu a ani následné stanovení analytickou metodou [22, 30].

4.6.1. Mineralizace

Prvním krokem v přípravě vzorku je rozklad pevné fáze. Kyselá mineralizace se provádí v teflonových nebo křemenných nádobách, jelikož jsou tyto materiály odolné vysokým tlakům a teplotám. V procesu rozkladu je zařazen také vysoký tlak a mikrovlnné zahřívání, které urychlují rozklad vzorku. Směs rozkladného činidla musí být volena tak, aby neměla vliv na následnou analýzu. Mineralizace musí být prováděna v uzavřených nádobách kvůli možné ztrátě analytu a krok vypařování nesmí přesáhnout 100 °C (opět kvůli ztrátám). Zejména při stanovení Pt a Rh voltametricky je pečlivý výběr směsi kyselin velmi důležitý. Mineralizace je zde prováděna směsí kyseliny dusičné a chlorovodíkové. Zbytek kyseliny dusičné by narušoval měření, proto je po mineralizaci odpařen a vzorek je ošetřen malým množstvím kyseliny sírové a chlorovodíkové [30].

4.6.2. Zakoncentrování a separace

Jelikož se platinové kovy vyskytují ve vzorcích životního prostředí ve velmi nízkých koncentracích, musí být před samotným stanovením zařazen proces zakoncentrování. Výsledkem zakoncentrování je možnost stanovit nižší koncentrace analytu a vyhnout se účinkům matrice díky separaci analytu od interferujících složek matrice. Tato technika využívá různé postupy, mezi které patří extrakce kapalina-kapalina, extrakce tuhou fází, výměna iontů, spolusrážení, elektrolytická depozice, elektroforetická separace, vypařování, flotace, adsorpce a ultrafiltrace [30, 31].

Ze separačních a zakoncentrovávacích procesů má sorpce na tuhou fázi (SPE) několik výhod, mezi které patří velký faktor zakoncentrování získaný v krátké době, jednoduchost separace fází, selektivita, možnost automatizace a kompatibilita s různými metodami stanovení. Kolonová sorpce je často používána pro zakoncentrování v atomové spektrometrii, především AAS a ICP-AES, dále také AFS a ICP-MS [31, 34].

Nejčastějším způsobem separace rhodia, především od iridia, je extrakce eventuálně spojená s iontoměniči [33].

4.6.2.1. Extrakce kapalina-kapalina

Extrakce kapalina-kapalina má široké využití při separaci a zakoncentrování. Tato metoda je používána při separaci platinových kovů z roztoků. PTK tvoří velmi snadno komplexy, proto jsou pro usnadnění extrakce používány roztoky organických komplexotvorných činidel. Mezi nejčastěji používané roztoky patří methyl-isobutyl keton, dibutyl sulfid, tributyl fosfát, chloroform [30].

Rh^{III} může být separováno z roztoku 1-6 mol.dm⁻³ HCl s obsahem SnCl_2 od iridia, palladia a platiny extrakcí s benzenem v přítomnosti diantiprylpropylmethanu (DAPM), trioktylaminu (TOA) nebo 2-oktylaminopyridinu [32].

Rhodium je také extrahováno isoamyl alkoholem z komplexu Rh s SnBr_2 v prostředí HClO_4 a HBr . Tímto způsobem může být Rh odděleno od rušivého Ir, kdy Rh přechází do organické fáze (následně se měří spektrofotometricky při vlnové délce 429 nm) a Ir zůstává ve vodné fázi [32, 33].

Dále může být rhodium extrahováno s bis-(2-ethylhexyl)dithiofosforečnou kyselinou. Od iridia je rhodium separováno do CHCl_3 extrakcí komplexu iridia s 2-merkaptobenzimidazolem. Bis(2-ethylhexyl)fosfát (HDEHP) je užíván pro separaci rhodia od ruthenia a iridia [32, 33].

Extrakce iridia z prostředí kyseliny chlorovodíkové do tributylfosfátu umožňuje stanovení rhodia ve vodné fázi [33].

Pro separaci Rh od Ru a Pd je používán systém oxin-chloroform [33].

Jako rychlá a spolehlivá metoda úpravy vodných vzorků před stanovením rhodia pomocí FAAS se ukázala mikroextrakce kapalina-kapalina s použitím ultrazvuku (USA-DLLME). Rh^{III} reaguje s chelatačním činidlem 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylamino fenolem (5-Br-PADAP) za vzniku komplexu. pH roztoku bylo upraveno octanovým pufrům na 3,7. V ultrazvukové lázni se analyt extrahuje do iontové kapaliny 1-oktyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imidu ([Omim][TF_2N]). Pomocí ultrazvuku dojde k rozptýlení jemných kapiček [Omim][TF_2N], dojde k zakalení roztoku a komplex rhodia je extrahován ve formě jemných kapiček iontové kapaliny. Směs se rozdělí pomocí centrifugy, kapičky iontové kapaliny sedimentují na dno zkumavek. Následuje odstranění vodné fáze a před samotnou analýzou metodou FAAS se k obohacené kapalině přidá 300 μl ethanolu. Výsledky ukazují, že IL-USA-DLLME ve spojení s FAAS je rychlá, jednoduchá, citlivá a účinná analytická metoda pro separaci a stanovení rhodia s malou spotřebou organického rozpouštědla. Ve srovnání s ostatními metodami vykazuje IL-USA-DLLME srovnatelné nízké detekční limity (0,37 $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$), vysoký faktor obohacení (29,3) a krátkou dobu extrakce (2 min) [37].

Z roztoku kyseliny chlorovodíkové byla provedena extrakce Pt a Rh také pomocí tri-iso-oktylaminu (Alamine 308) rozpuštěného v kerosinu. Vodná fáze s obsaženými kovy se v dělicí nálevce smíchá s organickou fází s obsahem Alamine 308. Směs se umístí na mechanickou třepačku. Po rozdělení fází se vodná fáze separuje a koncentrace kovu se analyzuje pomocí ICP-OES. Koncentrace kovu v organické fázi se vypočítá pomocí hmotnostní bilance. S rostoucí koncentrací kyseliny až do 8 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ roste také procento extrakce, ale od hodnoty koncentrace 10 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ dochází k obrácení extrakčního chování. Kvantitativní extrakce bylo dosaženo při koncentraci 0,01 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Alamine 308. Největší separační faktor byl získán při 0,01 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Alamine 308 a 1,0 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl . Při studiu vlivu kontaktního času na extrakci bylo zjištěno, že pro rhodium je extrakční rovnováhy dosaženo již za 30 s [41].

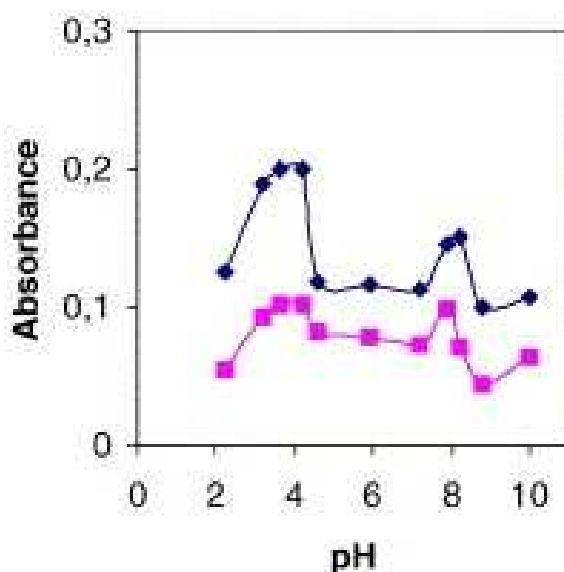
4.6.2.2. Extrakce tuhou fází

Tato technika je vhodná pro zakoncentrování analytu. Mezi její výhody patří selektivita díky snadnému nastavení pH, opakovatelná použitelnost, vysoký zakoncentrovávací faktor, odolnost, univerzálnost a kapacita [42].

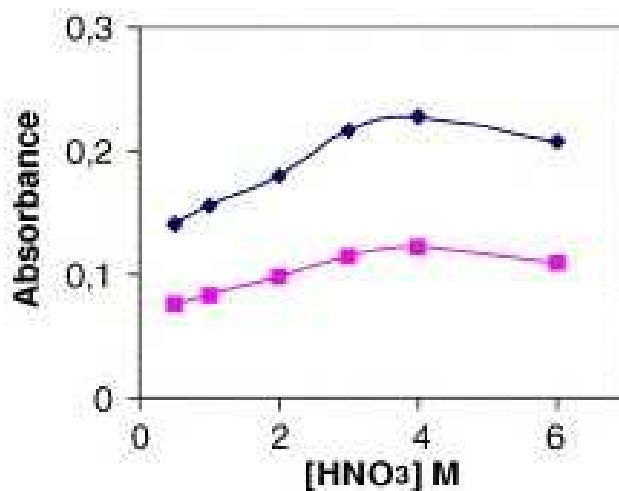
Pro obohacení PTK jsou využívány komplexotvorná činidla jako např. dithiokarbamát, ale jejich použití je omezeno na slabě kyselé nebo neutrální roztoky, ve kterých neprobíhá oxidace. Jsou separovány komplexy platinových kovů jejichž ligandy vykazují silnou afinitu k nepolární stacionární fázi. Jako sorbety jsou nejčastěji používány modifikovaný silikagel

(modifikovaný skupinami C_8 nebo C_{18}) a polymerní pryskyřice na základě polystyrenu nebo kopolymeru styren-divinylbenzenu [30, 31].

Pro extrakci tuhou fází může být použita mikrokolona obsahující sorbent PSTH-Dowex. Kolona 3 cm x 3 mm je naplněna sorbetem do výšky 0,2 cm. Na koncích kolony jsou umístěny polyethylenové frity, aby se zabránilo ztrátě materiálu. Tato kolona může být umístěna na rameno automatického dávkovače vzorku. Ion kovu je adsorbován na sorbent v mikrokoloně a matrice vzorku je vedena do odpadu. Pak přichází na řadu krok propláchnutí deionizovanou vodou a eluce kovu 4 mol.dm⁻³ kyselinou dusičnou, která je účinným eluentem adsorbovaného komplexu analytu. Na rozsah komplexace, která určuje procento zadrženého kovu v sorbetu, má vliv pH roztoku (viz. obr. 4). Bylo zjištěno, že optimální rozsah pH je mezi 3,2-4,2. Dále byl testován účinek koncentrace eluentu (objem 40 µl) na absorbanci 10 ng.ml⁻¹ Rh (viz. obr. 5). Byl pozorován růst signálu až do koncentrace 3 mol.dm⁻³. Také byl zjištěn růst signálu s rostoucím objemem eluentu až do 35 µl [31].

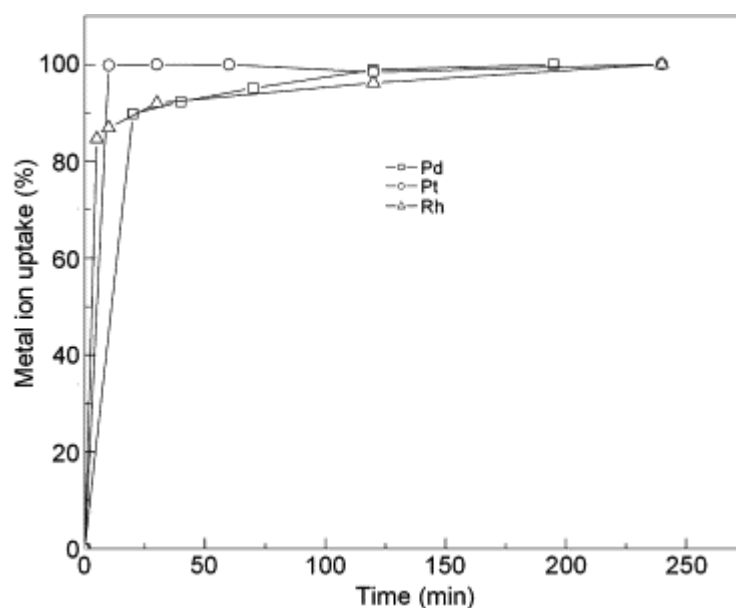


Obr. 4 – Vliv pH na zakoncentrování rhodia [31]

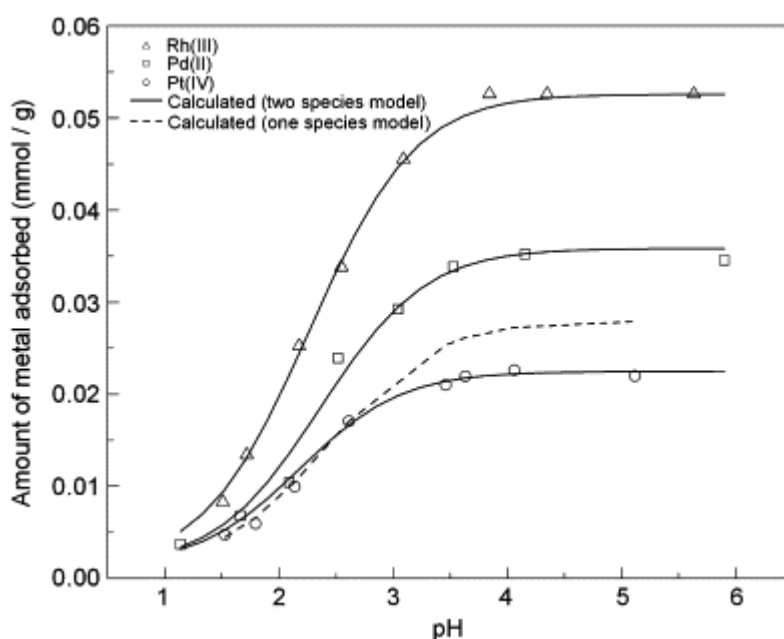


Obr. 5 – Vliv koncentrace eluentu [31]

Rovněž byla zkoumána adsorpce Pt, Pd a Rh ze zředěného roztoku kyseliny chlorovodíkové na nanočástice Fe_3O_4 . Rovnováhy tohoto systému bylo dosaženo za méně než 20 minut (viz. obr. 6). Nanočástice vykazují dobré kinetické vlastnosti a velkou adsorpční kapacitu pro Pt^{IV} , Pd^{II} a Rh^{III} . Maximální kapacita nanočástic byla pro rhodium stanovena na $0,149 \text{ mmol.g}^{-1}$ (pro Pt $0,068 \text{ mmol.g}^{-1}$ a pro Pd $0,103 \text{ mmol.g}^{-1}$). Ukázalo se, že nanočástice vykazují větší afinitu k Rh^{III} než k Pt^{IV} a Pd^{II} . Bylo zjištěno, že jako univerzální eluční činidlo může být použita $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ kyselina dusičná, která eluuje všechny tři kovy současně. Účinným elučním činidlem pro rhodium je 1 mol.dm^{-3} NaHSO_3 . Vzájemné separace Pt, Pd a Rh může být dosaženo využitím jejich rozdílného elučního chování a pomocí třístupňové eluce. V prvním kroku roztok NaClO_4 eluuje platinu, ve druhém kroku pomocí roztoku NaHSO_3 se eluuje rhodium a nakonec se zbytek kovů včetně palladia eluuje roztokem HNO_3 [40].

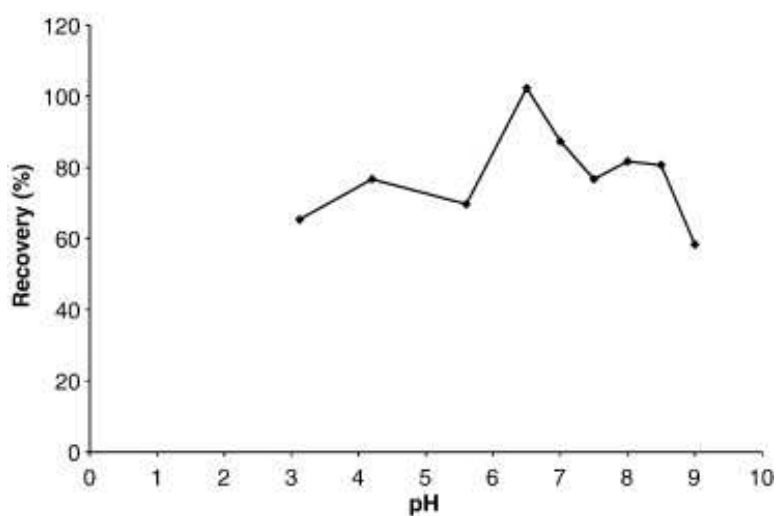


Obr. 6 – Příjem PTK nanočásticemi jako funkce času [40]

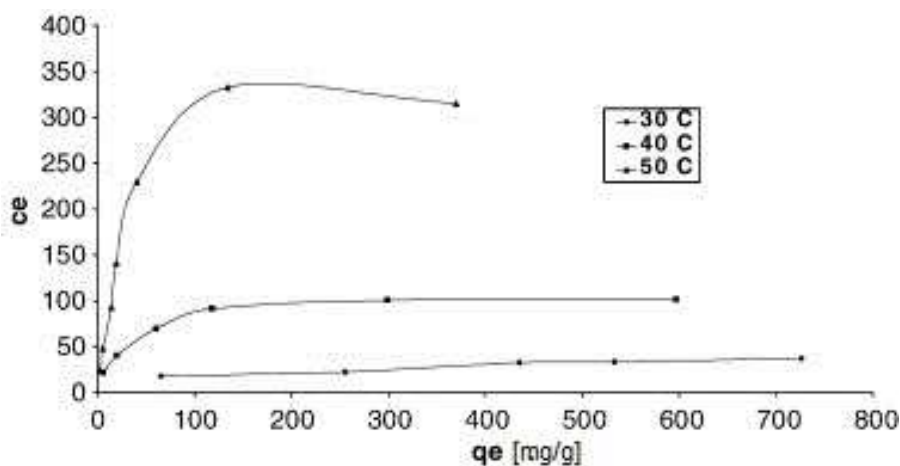


Obr. 7 – Vliv pH na množství adsorbovaných PTK [40]

Pro zakoncentrování rhodia byla zkoumána nová chelátotvorná pryskyřice připravená spojením Amberlite XAD-4 s metafenylendiaminem. Syntéza tohoto adsorbentu je jednoduchá a ekonomická. Metafenylendiamin může na povrchu pryskyřice tvořit cheláty s iontem Rh^{III} . Výhodou tohoto adsorbentu je vysoká adsorpční kapacita, opětovné použití a chemická stabilita. Optimální hodnota pH pro sorpci kovu byla stanovena na 6,5 (viz. obr. 8). Sorpční kapacita pro Rh^{III} byla určena na $0,256 \text{ mmol.g}^{-1}$. Byl studován vliv teploty na adsorpci a bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou roste adsorpční kapacita, což znamená, že adsorpce je endotermická. (viz. obr. 9). Adsorbent může být používán v 10 cyklech adsorpce-desorpce bez významných změn sorpční kapacity. Jako účinné eluční činidlo byla stanovena $1,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ HCl. Tato metoda může být kombinována s ICP-AES a použita pro stanovení stopových množství rhodia ve vodě [42].



Obr. 8 – Vliv pH na sorpci Rh [42]



Obr. 9 – Vliv teploty na sorpci Rh [42]

Jako další pevný sorbent pro zakoncentrování rhodia ve vodných roztocích se mohou použít uhlíkové duté nanotrubičky. Uhlíkové nanotrubičky jsou alotropem uhlíku. Jsou to podlouhlé trubičky s průměrem v řádu nanometrů, jejichž stěny jsou tvořeny atomy uhlíku. Poměr délka:průměr překračuje 1 000. Nanotrubičky vykazují mimořádnou pevnost, velký

povrch, dobré elektrotechnické vlastnosti a jsou výborným vodičem tepla. Díky jejich výjimečným vlastnostem a velké adsorpční schopnosti mohou být nanotrubičky úspěšně použity k odstranění mnoha polutantů včetně PTK. Tato metoda separace je použitelná pro různé matrice, je jednoduchá, rychlá, přesná, spolehlivá a poskytuje vysoký faktor zakoncentrování. Příprava oxidovaných vícevrstvých uhlíkových nanotrubiček (MWCNTs) je jednoduchá a levná. Ionty rhodia tvoří komplex s činidlem 1-(2-pyridylazo)-2-naftol (PAN) při pH 3,2-4,7. Tento komplex prochází kolonou a adsorbuje se na MWCNTs. Sorpční kapacita adsorbentu pro rhodium je $6,6 \text{ mg.g}^{-1}$. Bylo zjištěno, že adsorpční vlastnosti sorbetu jsou stejné během 50-ti cyklů adsorpce-desorpce. Eluce komplexu je nejúčinnější za použití N,N-dimethylformamidu (DMF). Rhodium může být následně stanoveno metodou FAAS [43].

4.6.2.3. Měníče iontů

Iontoměniče s různými funkčními skupinami upoutaly pozornost kvůli své velké výměnné kapacitě, mechanické stabilitě a dobrým kinetickým vlastnostem. Tyto vlastnosti umožňují využití při sorpci PTK i ve stopových množstvích a odstranění interferujících složek [34].

Metoda separace platinových kovů na iontoměničích využívá jejich vlastnosti tvořit aniontové komplexy v roztocích minerálních kyselin. PTK tvoří stabilní aniontové chlorokomplexy, zatímco většina přechodných prvků tvoří slabší aniontové nebo kationtové komplexy. Mezi platinovými kovy je extrakce rhodia nejvíce obtížná vzhledem k jeho složitým chemickým vlastnostem v roztoku chloridu. Tendence chlorokomplexů platinových kovů tvořit iontové páry s měničem anionů klesá v řadě $\text{MCl}_6^{2-} > \text{MCl}_4^{2-} \gg \text{MCl}_6^{3-}$. Pro separaci těchto kovů ze vzorku se využívá vysoká afinita jejich chlorokomplexů k silně zásadité pryskyřici anexu nebo slabá afinita k pryskyřicím katexu [30, 36].

Iontoměničová technika je velmi vhodná pro eliminaci interferencí při stanovení platinových kovů metodou ICP-MS. Nevýhodou je, že nemohou být separovány současně všechny PTK [30].

Rhodium na rozdíl od ostatních PTK tvoří v prostředí kyseliny chlorovodíkové kationtové komplexy [32].

Měníče kationů – K separaci na měniči kationů dochází při průchodu aniontového chlorokomplexu PTK přes kationtovou kolonu. Ostatní kovy ve vzorku jsou absorbovány sorbetem. Dobrých výsledků je dosaženo, když je jako eluent použita směs kyselin. Hlavní problémy při použití měniče kationů jsou velké množství pryskyřice nutné pro absorpci ostatních kovů (výsledkem je zdlouhavé čištění sorbetu a velká spotřeba kyselin), nutnost velkého objemu eluentu, nízká účinnost separace Hf a Zr (mohou způsobit problémy při stanovení pomocí ICP-MS) [30].

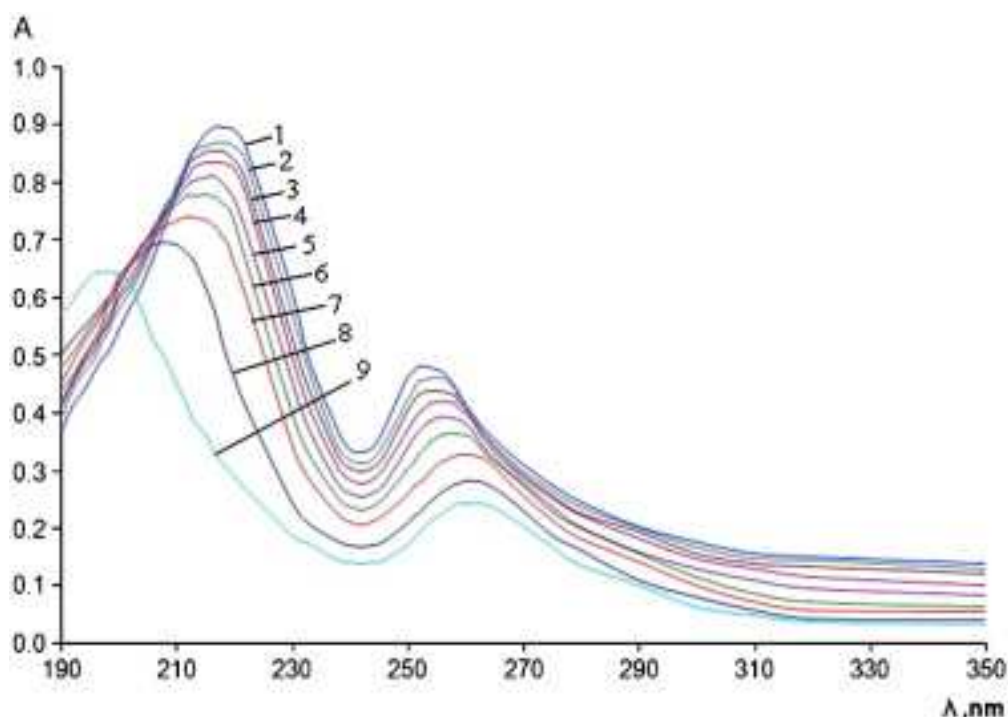
Měníče anionů – Výhodou měničů anionů je ta, že postačuje kolona menší velikosti a jsou potřeba menší objemy eluentu. Selektivita je lepší a to kvůli tvorbě stabilních iontových párů mezi chlorokomplexy a aktivními skupinami sorbetu. Pro eluci jsou používány směsi různých roztoků, jako například kyselina chloristá nebo koncentrovaná kyselina dusičná, horké koncentrované minerální kyseliny nebo horký roztok amoniaku, komplexotvorná činidla, thiomočovina v $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ roztoku kyseliny chlorovodíkové. Stejně jako u měničů kationů není kompletní separace Hf a Zr [30].

Pro separaci rhodia iontoměniči se používá Dowex 1, přičemž Rh je odděleno od Mo, Ru, Pd a Zr. Od dalších prvků lze rhodium oddělit kombinací iontoměničů a extrakční metody. Na Amberlitu IR-120 jsou zachyceny ionty Cl^- z nadbytku KCl. Procházející ionty se extrahují

z prostředí 6 mol.dm^{-3} HCl pomocí N-benzoyl-o-tolyl-hydroxylaminu v TBP. Ve vodné fázi zůstane Rh^{III} , Ru^{III} , Au^{III} , Os^{VIII} , UO_2^{2+} . Po další extrakci z 6 mol.dm^{-3} HCl pomocí kyseliny benzoylthiouridobenzoové přechází Au^{III} a Os^{VIII} do organické fáze. Po vytřepání vodné fáze s NH_4SCN v TBP při pH 1,0 dojde k přechodu Ru^{III} a UO_2^{2+} do organické fáze a Rh^{III} zůstává ve vodné fázi [33].

Chelátokomplexy rhodia s 4-(2-thiazolylazo)resorcinolem (TAR), 1-(2-thiazolylazo)-2-naftolem (TAN), 1-(2-pyridylazo)-2-naftolem (PAN) a 8-hydroxyquinolinem a jeho deriváty se užívají pro separaci rhodia kapalinovou chromatografií. Pro izolaci a separaci rhodia může být použita sorpce Rh z prostředí thiokyanátu na polyuretanovou pěnu [32].

Byla zkoumána sorpce platiny (II, IV) a rhodia (III) společně přítomných v roztoku chloridu, a to čerstvě připraveném a 3 měsíce uchovaném. Kyselost čerstvě připraveného roztoku byla $0,001\text{--}4 \text{ mol.dm}^{-3}$ HCl a uchovávaný roztok byl udržován na $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ HCl. Sorpce byla provedena na komerčních aniontových měničích s různými fyzikálními a chemickými strukturami. Nejlepší sorpční vlastnosti se prokázaly u anexů Purolite S 985, Purolite A 500 a AM-2B. Počáteční koncentrace Pt a Rh byla $0,25\text{--}2,5 \text{ mmol.dm}^{-3}$. Ukázalo se, že zkoumané anexy mají velkou sorpční schopnost vůči chloridovým komplexům Pt a Rh a tato schopnost se nezhoršuje se stárnutím roztoku. Tyto anexy mají dobré kinetické vlastnosti, rychlost iontové výměny je limitována difuzí. Sorpce Pt komplexů byla rychlejší ve srovnání s Rh komplexy. Desorpce Pt a Rh byla nejúčinnější při použití 2 mol.dm^{-3} kyseliny chlorovodíkové a 2 mol.dm^{-3} thiokyanátu amonného. Bylo zjištěno, že úplnou separaci Pt a Rh lze provést pomocí eluentu 2 mol.dm^{-3} HCl na anexu Purolite S 985 nebo pomocí 2 mol.dm^{-3} NH_4SCN na všech třech anexech [34].



Obr. 10 – Absorpční spektra čerstvého roztoku (1) a uchovaných roztoků (2-9) [34]

Několik výzkumů věnovalo svou pozornost PTK v iontovém stavu v prostředí kyseliny sírové nebo roztoku síranu. Pro sorpci Pt a Rh z roztoku síranu bylo zjištěno, že úplná extrakce není proveditelná ani v případě vysoké selektivity iontoměničů vzhledem k tomu, že síranové komplexy Pt a Rh vykazují velmi vysokou kinetickou inertnost. Později bylo zjištěno, že přidáním kyseliny chlorovodíkové do roztoku síranu s obsahem PTK se může tento systém aktivovat. Dříve bylo zjištěno (Kononova, 2010), že sírano-chloridový systém má u rhodia stejnou účinnost jako roztoky chloridů. Stupeň návratnosti rhodia ze sírano-chloridového roztoku na anexu Purolite S 985 a Purolite A 500 byl okolo 99 %. Opět byla zkoumána sorpce Pt a Rh společně přítomných v roztoku, tentokrát sírano-chloridovém. Roztok byly zkoumány jak čerstvě připravené, tak uchované po dobu 3 měsíců. Sorpce byla studována na komerčně dostupných makroporézních aniontových měničích s různou chemickou strukturou (Purolite S 985, Purolite A 500 a AM-2B). Byla prováděna sorpce z roztoků 2,0; 0,1 a 0,01 mol.dm⁻³ HCl a H₂SO₄. Počáteční koncentrace Pt a Rh byla 0,05-5,0 mmol. dm⁻³. Opět se ukázalo, že anexy mají vysokou schopnost sorbovat Pt a Rh ze sírano-chloridových roztoků, čerstvě připravených i uložených. Tyto anexy mají dobré kinetické vlastnosti, rychlost iontové výměny je limitována difuzí. Bylo zjištěno, že sorpce rhodia podstatně závisí na poměru kyseliny chlorovodíkové a sírové. Optimální molární poměr kyselin byl stanoven na 1:1. Separační faktory Pt a Rh po jejich získání z uloženého sírano-chloridového roztoku jsou 2,5-3krát větší než v případě sorpce z uloženého chloridového roztoku. To je důkaz vysoké účinnosti sírano-chloridového prostředí, což je důležité v praxi, jelikož v průmyslu jsou používány především uchovávané roztoky. Také bylo dokázáno, že čerstvě připravený sírano-chloridový systém má zhruba stejnou účinnost jako chloridový systém a účinnost uchovaných sírano-chloridových systémů je vysoká a příznivě srovnatelná s chloridovým [35].

Byla také provedena studie na separaci Pt a Rh z roztoku chloridu za použití iontoměničů AG1-x2, AG1-x8 a AGMP-1. Koncentrace HCl byla v rozsahu 0,1-5 mol.dm⁻³ HCl. Koncentrační poměr Pt:Rh v roztoku chloridu byl udržován na 10:1. Koncentrace adsorbentů byla měněna od 0,2-20 g.dm⁻³. V porovnání s platinou bylo procento adsorpce rhodia nižší, v rozsahu koncentrace HCl od 0,1 do 5 mol.dm⁻³ bylo toto procento nižší než 20 %. Procento adsorpce rhodia roste s rostoucí koncentrací HCl (na rozdíl od platiny). Tento vliv je způsoben závislostí formy výskytu rhodia v roztoku na koncentraci HCl. V aquachlorokomplexech existuje Rh v sedmi možných formách od Rh(H₂O)₆³⁺ po RhCl₆³⁻. Molární zlomek aniontové formy Rh s vyšším oxidačním stavem roste s rostoucí koncentrací HCl. Selektivita těchto tří anexů mezi platinou a rhodiem klesá v řadě AG1-x8 > AGMP-1 > AG1-x2, tedy AG1-x8 má největší kapacitu pro platinu a použití tohoto anexu vede k největšímu separačnímu faktoru mezi Pt a Rh. Bylo ověřeno, že na anexu AG1-x8 je proveditelná úplná separace Pt od Rh. Regenerace anexu byla účinně provedena elucí thiomocovinou [36].

4.6.2.4. Další metody

Pro separaci rhodia od iridia a platiny mohou být aplikovány také srážecí metody. Rh^{III} může být od Ir odděleno jeho redukcí na kov pomocí práškové mědi v 1 mol.dm⁻³ HCl nebo NaBH₄ (zatímco Ir je redukováno pouze na Ir^{III}) [32, 39].

Dále může být užita redukce rhodia pomocí Sn prachu. Pro oddělení Rh od Ir se také používá redukce práškovým Sb, kdy se rhodium redukuje na kov a čtyřmocné iridium na trojmocné [33, 39].

4.7. Metody stanovení

Celá řada výzkumů se zabývala metodami, které umožňují přesné stanovení platinových kovů obsažených v různých typech vzorků a matric. Mezi nejčastěji používané metody pro stanovení PTK patří atomová absorpční spektrometrie (AAS), atomová emisní spektrometrie (AES) a molekulová spektrometrie [38].

4.7.1. Spektrofotometrické stanovení

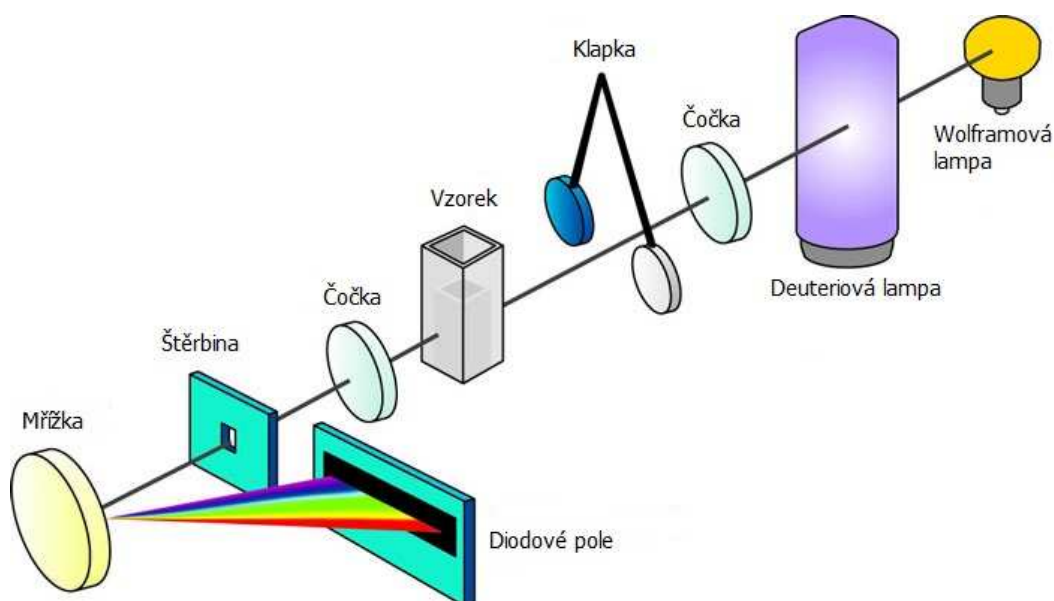
Principem UV-VIS spektrometrie je absorpce ultrafialového a viditelného záření roztoky stanovovaných látek. Po absorpci záření dochází k excitaci valenčních elektronů molekulových orbitalů. Pomocí přístrojů se měří zářivý tok, který projde vzorkem a který je ochuzen o absorbované záření. Absorbance je podle Lambert-Beerova zákona přímo úměrná koncentraci absorbující látky a tloušťce absorbující vrstvy. Závislost absorbance na vlnové délce tvoří molekulové absorpční spektrum [44].

Jako zdroj záření se ve spektrofotometrech používá pro viditelné světlo wolframová a halogenová žárovka a pro ultrafialové záření deuteriová lampa. Jako monochromátor je obvykle používána Czerny-Turnerova konstrukce. Vzorek se umístí do skleněné (viditelné světlo) nebo křemenné (ultrafialová oblast) kyvety. Jako detektory záření jsou používány fotonásobiče, polovodičové fotoelektrické články, diodové pole nebo detektory CCD (Charge Coupled Device) [44].

Tato technika je stále oblíbená, poskytuje snadné stanovení mnoha kovů od malých po velké koncentrace, je jednoduchá a cenově dostupná. Stanovení PTK vyžaduje jejich kvantitativní převedení do rozpustné stabilní formy. Pro kalibraci této analytické metody se vyžaduje použití standardních roztoků PTK v definovaném oxidačním stavu a chemické formě. Použití spektrofotometrických metod pro stanovení rhodia je omezené kvůli nízké citlivosti. Proto jsou vyvíjeny nová vysoce specifická a selektivní organická činidla a různé vysoce citlivé metody [30, 45].

Většina spektrofotometrických stanovení je založena na tvorbě barevných sloučenin nebo komplexů. Tyto metody obvykle nejsou dostatečně citlivé. Citlivosti metody se dosáhne volbou vhodného činidla nebo použitím maskovacích činidel [45].

Pro fotometrická stanovení Rh^{III} jsou používána různá činidla, např. různé nitroso-látky, deriváty thiazolu, imidazolu, organických sirných sloučenin, chlornany, bromnany a především reakce s Sn^{II} , která se v praxi nejvíce rozšířila [33].



Obr. 11 – Schéma UV-VIS spektrometru [46]

4.7.1.1. Stanovení s cínatou solí

Rh^{III} reaguje s chloridem cínatým v přítomnosti kyseliny chlorovodíkové za vzniku růžového až červeného zbarvení s maximální vlnovou délkou $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$ a molárním absorpčním koeficientem $4,2 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Pro urychlení vybarvení se směs zahřívá na vodní lázni. Různé množství přidaného činidla a změny kyselosti nemají patrný vliv na reakci. Činidlo reaguje s rhodiem za vzniku koordinovaného anionu v poměru 3:1. Toto stanovení ruší většina ostatních PTK (Ru, Os, Pd, také Au, Cr) [32, 33].

Přítomnost jodidu poskytuje intenzivněji zbarvený komplex. Měření probíhá při vlnové délce 435 nm a citlivost reakce je vyšší než za nepřítomnosti jodidu [33].

Reakcí rhodia s chloridem cínatým v prostředí kyseliny chlorovodíkové při teplotě vroucí vodní lázně vzniká žlutě zbarvený komplex. Ten se extrahuje benzenovým roztokem trioktylaminu. Měření se provádí při $\lambda = 415 \text{ nm}$. Lze stanovit až $8 \mu\text{g Rh}$ v 1 ml organické fáze [39].

Pro stanovení rhodia byl také použit jodid cínatý. Po 2 minutách zahřátí na vodní lázni vzniká hnědý komplex, který byl měřen při vlnové délce 460 nm ($\epsilon = 3,9 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Ideální koncentrace kyseliny chlorovodíkové je $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Toto stanovení ruší ostatní platinové kovy a také Sb, Ti, Cu, Co, Ni, Fe [32, 33].

Použitím bromidu cínatého v prostředí HBr bylo dosaženo větší citlivosti. Vzniká bromidový komplex intenzivně žlutě zbarvený. Maximální absorbance je pozorována při vlnové délce 427 nm ($\epsilon = 2,9 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) a v přítomnosti chloridu se objeví další maximum při vlnové délce 407 nm. Stanovení opět ruší platinové kovy [32, 33].

4.7.1.2. Stanovení s nitroso-deriváty

Reakce Rh^{III} s *p*-nitrosodimethylanilinem tvoří červený komplex s maximální vlnovou délkou $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$. Absorbance činidla je poměrně vysoká, proto se měření musí provádět proti slepému vzorku. Pro urychlení vybarvení se vzorek zahřívá po dobu 10-20 minut na teplotu 90°C . Reakce se provádí při pH 4,4. Toto stanovení může být rušeno Co, Ni, Cu, Fe^{III} , PTK, sírany [33].

Reakcí s *p*-nitrosodifenylaminem tvoří Rh podobné zbarvení s $\lambda_{\max} = 520$ nm. pH této reakce je 5,4. Na rozdíl od *p*-nitrosodimethylanilinu není nutné při tomto stanovení tak přísné dodržení reakčních podmínek, ale citlivost reakce je nižší. Směs se nezahřívá, před měřením je ponechána stát 1 hodinu za laboratorní teploty [33].

Se sloučeninou 1-nitroso-2-naftolem reaguje rhodium za vzniku žlutého komplexu, který je extrahovatelný do benzenu nebo do acetonu (měření při $\lambda = 420$ nm), popřípadě lze extrahovat do chloroformu (měření při $\lambda = 330$ nebo 418 nm) [39].

4.7.1.3. Stanovení 1-(2-pyridylazo)-2-naftolem (PAN)

Komplexotvorné činidlo PAN tvoří po zahřátí s Rh^{III} zelený komplex, který je nerozpustný ve vodě, ale extrahuje se do chloroformu. Vzniklý roztok má $\lambda_{\max} = 598$ nm a molární absorpční koeficient $1,95 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Optimální pH je 4,1-5,6 (extrakce chloroformem je kompletní), doporučuje se acetátový pufr o pH 5,1. Aby reakce probíhala kvantitativně, musí být směs zahřívána 60 minut na vroucí vodní lázni. Zabarvení je stálé po dobu 24 hodin. Absorbance se měří proti slepému vzorku [33, 39].

Touto metodou je možné stanovit Rh a Ir vedle sebe, jelikož Ir poskytuje červený nerozpustný komplex, který má po rozpuštění v chloroformu $\lambda_{\max} = 550$ nm. Tedy je možné separovat Rh a Ir od Pt a Pd [33, 39].

Tato metoda nám umožňuje stanovit 1,1-3,8 μg Rh v 1 ml organické fáze [39].

4.7.1.4. Stanovení bis(*o*-tolyl)thiomočovinou

V prostředí $1\text{--}6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl za přítomnosti SnCl_2 reaguje rhodium s bis(*o*-tolyl)thiomočovinou za vzniku žlutého komplexu, který lze extrahovat do 1,2-dichlorethanu. Vlnová délka $\lambda_{\max} = 410$ nm a molární absorpční koeficient je $1,47 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Měření je rušeno Pd, to se odstraňuje předběžnou extrakcí činidlem bez přidaného chloridu cínatého. Metodou můžeme stanovit 0,2-16,0 μg Rh v 1 ml organické fáze [39].

4.7.1.5. Stanovení Rhodaminem 6G

V prostředí kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ tvoří rhodium s ionty SnCl_3^- a Cl^- aniontové komplexy. S nadbytkem cínu a za pokojové teploty vzniká po hodině stabilní červený komplex. Zahříváním ve vroucí vodní lázni toho lze dosáhnout již za 10-15 minut. S Rhodaminem 6G tvoří tento komplex mírně rozpustnou sloučeninu, která se shromažďuje na vnitřním povrchu dělicí nálevky po protřepání vodné fáze s DIPE. Vhodná koncentrace chloridu cínatého je $0,01\text{--}0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. S větší koncentrací chloridu roste absorbance blanku. Sraženina v dělicí nálevce se promyje $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl a poté rozpustí v acetonu. Ve vzniklém roztoku se následně spektrofotometricky stanoví rhodium při vlnové délce 530 nm ($\epsilon = 4,0 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Platina, palladium a iridium způsobují nárůst absorbance a musí být před samotným stanovením od rhodia separovány [32].

4.7.1.6. Další metody

Reakcí se sym-difenylkarbazonem, vzniká fialový komplex, který se měří při $\lambda_{\max} = 565$ nm. Tato reakce probíhá při pH 3 v prostředí kyseliny chloristé. Rušivé prvky jsou Ir, Fe, Co, Ni, Pb, Cu, Cr, Hg [33].

Žlutý komplex získáme reakcí rhodia s 2-diethylaminoethanthiolem hydrochloridem. Maximální vlnová délka tohoto komplexu je $\lambda_{\max} = 330$ nm. Reakce musí probíhat v pufru octan sodný-HCl o pH 3. Směs se 30 minut zahřívá kvůli maximálnímu zbarvení [33].

Oranžově žlutý komplex vzniká zahříváním roztoku rhodia s 5-amino-2-benzimidazolthiolem při pH 2-5. Maximální vlnová délka je $\lambda_{\max} = 370$ nm, ale měří se při $\lambda = 390$ nm. Rušivý vliv mají platinové kovy Pd, Pt, Ir, dále Fe a Cu [33].

Po redukcí Rh^{III} chloridem cínatým nebo chloridem chromnatým v silně kyselém prostředí tvoří rhodium s 4,5-dimethyl-2-merkaptotiazolem žlutý až červený komplex, který lze extrahovat do chloroformu. Rhodium přechází do organické fáze a pokud bylo v roztoku přítomno iridium, tak to zůstává ve fázi vodné. Organická fáze se odpaří, rhodium se převede do vodné fáze. Kyselost se upraví na $1,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a absorbance se měří při $\lambda = 430\text{-}435$ nm [33].

Se sloučeninou 2-merkaptobenzoxazolem dává rhodium ve vodě nerozpustnou červenou sloučeninu. Ta se rozpustí v acetonu za vzniku žlutočerveného roztoku. Maximum se nachází v ultrafialové oblasti spektra, ale s dostatečnou přesností se měření může provést při $\lambda = 420$ nm. Stanovení ruší Pt a Pd a metodou lze stanovit až $1,2 \mu\text{g}$ Rh v 1 ml organické fáze [33, 39].

Reakce s N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)dithiooxamidem vzniká po zahřátí v kyselém prostředí žlutý komplex, který má dvě maxima, a to 350 nm a 420 nm. Měření se provádí při 420 nm. Rušivý vliv mají PTK [33].

Další činidla vhodná pro stanovení Rh^{III} jsou například kyselina thiojablečná (pH 1-6, $\lambda = 340$ nm), chlornan (pH 4,7-7,2; $\lambda_{\max} = 665$ nm), chelaton 3 ($\lambda_{\max} = 350$ nm), azid sodný ($\lambda = 405$ a 480 nm) [33].

Byla vyvinuta metoda stanovení Rh v komplexu s organickými ligandy a organokovovými sloučeninami. Vzorek se rozloží zahříváním s kyselinou sírovou s obsahem HNO_3 nebo 57 % HClO_4 . Následuje dvojí vaření s kyselinou chlorovodíkovou. Rhodium je stanoveno spektrofotometricky jako komplex s 5-sulfoallthioxem (allylester 5-sulfo-8-merkaptokinolinu) při maximální vlnové délce 430 nm nebo jako komplex s chloridem cínatým a jodidem draselným při vlnové délce 460 nm [45].

4.7.2. Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je snadno dostupná a široce využívaná technika stanovení platinových kovů [30].

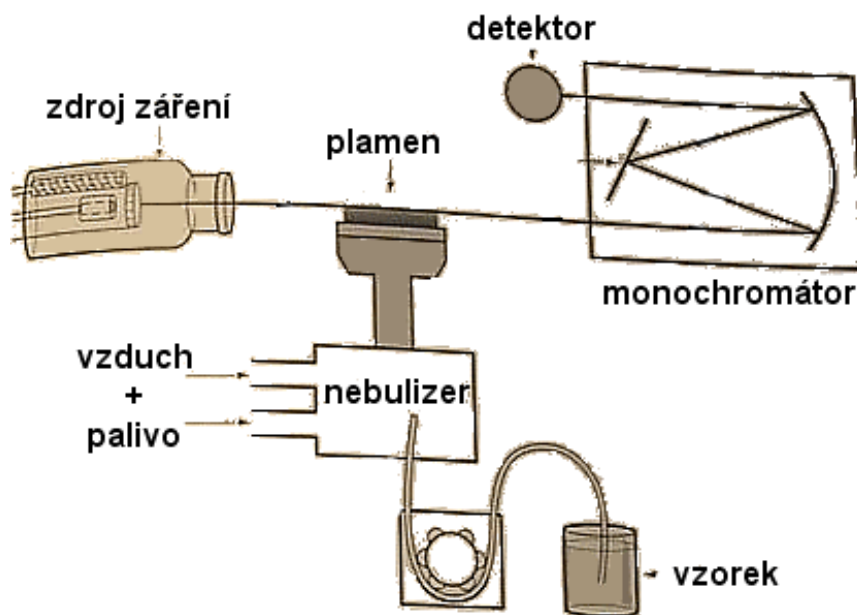
Principem je absorpce vhodného elektromagnetického záření volnými atomy v plynném stavu. Sledovaná absorbance je podle Lambert-Beerova zákona přímo úměrná koncentraci stanovovaného prvku. Jako zdroj záření se používá výbojka s dutou katodou, kde katodou je dutý váleček ze stejného prvku, jaký chceme stanovit. Ten emituje záření požadované vlnové délky (rhodium 343,5 nm). Anodou je wolframový nebo molybdenový drát. Pro převedení vzorku do stavu volných atomů slouží atomizátor. Používá se plamenový atomizátor nebo elektrotermický. Neabsorbované záření prochází monochromátorem a dopadá na detektor, kterým je často fotonásobič [44, 47].

4.7.2.1. Plamenová atomová absorpční spektrometrie

U plamenové atomové absorpční spektrometrie (FAAS) je vzorek zmlžěn ve zmlžovací komoře, vzniklý aerosol je smíchán s topným plynem a oxidovadlem a následně zaveden do plamene, kde se atomizuje. Absorpce analytu je porovnávána se známými standardy. Při stanovení rhodia se jako hořlavé plyny nejčastěji používají směsi acetylen/vzduch nebo acetylen/oxid dusný. Teplota plamene se ovlivňuje druhem paliva a poměrem palivo:oxidovadlo. Obvykle se teplota nachází v rozmezí $2\,000\text{-}3\,000$ °C [30, 44, 51].

Nevýhodou FAAS je jeho malá citlivost, proto se tato metoda využívá pro stanovení koncentrovaných a rhodium obohacených vzorků. Metody pro zvýšení citlivosti jsou například použití speciální trysky na hořáku, která prodlužuje účinnou tloušťku plamene, a přidání methanolu a síranu hořečnatého k roztoku vzorku [51].

Výhodou této techniky je, že analýza může být provedena v organických rozpouštědlech (na rozdíl od metod využívajících plazmu). Rozpouštědlo je snadno odstraněno, což eliminuje interference. Složení organického roztoku výrazně ovlivňuje absorbanci. Jako rozpouštědlo je možné použít ethanol. Výhody ethanolu oproti dalším rozpouštědlům jsou nízká cena, méně nepříjemný zápach, hořák a zmlžovací komoru udržuje v čistotě a lepší citlivost [51].



Obr. 12 – Schéma atomového absorpčního spektrometru [48]

4.7.2.2. Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací

Tato metoda je dobře zavedená, se skvělou citlivostí a zařízení jsou dostupná v mnoha výzkumných laboratořích [51].

Při atomové absorpční spektrometrii s elektrotermickou atomizací (GFAAS) se malé množství roztoku nebo pevného vzorku umístí do grafitové trubice, která je vyhřívána elektrickým proudem. Vzorek se v grafitové trubici předčistí odstraněním složek matrice a atomizuje za vzniku volných atomů. Absorpce těchto atomů je měřena proti standardům. Citlivost stanovení závisí hlavně na bodu tání kovu. Tato technika vyžaduje vysokou teplotu atomizace kvůli vysoké teplotě vypařování sloučenin PTK [30, 49, 51].

Nevýhodou této techniky jsou větší interference v porovnání s FAAS. Měření může rušit přítomnost dalších vzácných kovů a prvků přítomných ve vzorcích životního prostředí. Několik složek matrice, například chloridové soli přechodných kovů, způsobují při měření GFAAS interferenční účinky. GFAAS systém s měnícím se zahříváním atomizéru poskytuje vyšší a více homogenní podmínky pro atomizaci PTK a menší míru interferencí. Několik přechodných kovů (Co, Cu, Fe, Ni) interferuje v různé míře s GFAAS stanovením rhodia. Také bylo zjištěno, že některé chemikálie použité při procesu zakoncentrování PTK mohou

interferovat s jejich stanovením metodou GFAAS, proto je nutná správná volba zakoncentrovávací techniky [30, 49].

Dostupné kalibrační rozsahy obvykle nejsou dostatečně široké k pokrytí požadovaných hodnot koncentrací vyskytujících se ve vzorcích životního prostředí [49].

Souběžná víceprvková GFAAS byla přizpůsobena a použita pro stanovení Pt, Pd, Rh, Ir, Ru a Au. Vzorky byly rozloženy kyselinou, analyty byly vyčištěny a zakoncentrovány pomocí iontoměniče a následně byly stanoveny koncentrace Pt, Rh, Ir a Ru [38].

4.7.3. Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES) byla přijata celosvětově jako univerzální analytická technika použitelná pro mnoho druhů vzorků, která je charakterizována vysokou teplotou, dobrými detekčními limity, malými chemickými interferencemi a širokým rozsahem lineární odezvy [54].

Atomová emisní spektrometrie nebo také optická emisní spektrometrie sleduje emise elektromagnetického záření volnými atomy látek v plynném stavu. Spektrometr se skládá z budícího zdroje, optického spektrometru a detektoru. Budící zdroj dodává energii pro převedení vzorku do plynné fáze, atomizaci a excitaci elektronů. Jako budící zdroj může být použit jiskrový výboj, obloukový výboj nebo plazmový zdroj. Optický spektrometr rozkládá záření na spektrální čáry a měří jejich intenzitu pomocí detektoru fotonásobiče [44].

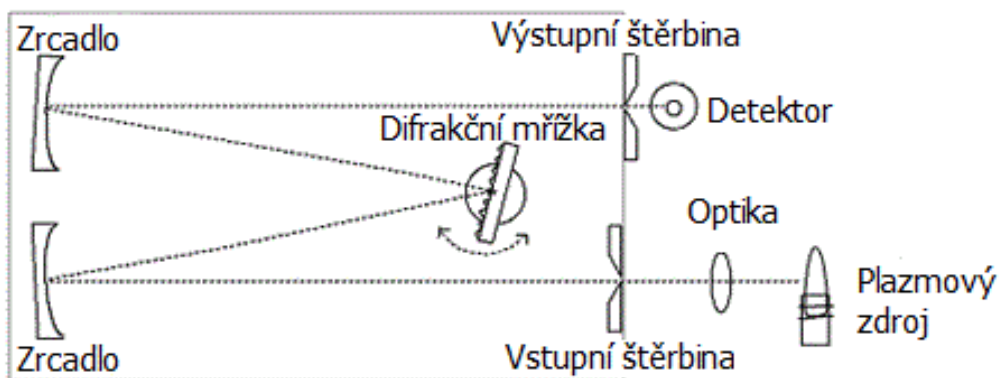
Plazmový zdroj se skládá z radiofrekvenčního generátoru, indukční cívky, plazmového hořáku, mlžné komory a zmlžovače. Plazma vzniká působením vysokofrekvenčního elektromagnetického pole (obvykle 27 nebo 40 MHz) pomocí měděné indukční cívky. To probíhá v prostředí argonu a teplota plazmy je až 10 000 K. Plazmový hořák je tvořen třemi křemennými trubicemi a je chlazen argonem nebo dusíkem. Konstrukce indukční cívky ovlivňuje vlastnosti plazmatu a spektrometrie se liší v jejím uspořádání a možnostmi ovládání pole. Výkon plazmového zdroje je okolo 1 300 W [44, 54, 55].

Vzorek se zavádí ve formě roztoku a pomocí zmlžovače je v mlžné komoře rozprášen do podoby jemného aerosolu. Následně je veden do hořáku, kde se rychle vypařuje a atomizuje (některé atomy se ionizují). Atomy a ionty v plazmě excitují a při návratu na základní hladinu emitují záření. Tento plazmový hořák se využívá také v hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Plazmový zdroj umožňuje analýzu velmi malých vzorků s vysokou citlivostí a je dnes nejrozšířenějším zdrojem [44, 54, 55].

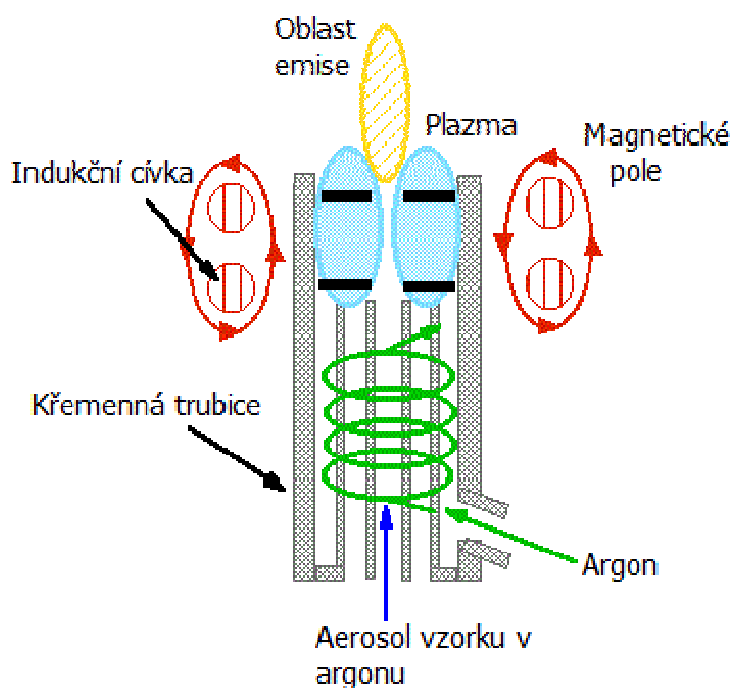
Tato metoda má nižší citlivost k nespektrálním interferencím, ale mnoho přechodných kovů přítomných v matricích životního prostředí může při stanovení PTK způsobovat spektrální interference. To může být úspěšně překonáno odstraněním matrice vhodnou separační a zakoncentrovávací technikou. Metoda ICP-AES je víceprvková a schopná současného měření PTK za stejných pracovních podmínek [49].

ICP-AES může být využita pro stanovení platinových kovů v silničním prachu a ve vzorcích rostlin pro koncentrace v řádu ng.g^{-1} až $\mu\text{g.g}^{-1}$. Také je dostatečně citlivá pro stanovení v kalu a geologických vzorcích [30].

Při stanovení rhodia metodou ICP-AES rhodium emituje záření o vlnové délce 343,5 nm a detekční limit byl stanoven na 60 ng.ml^{-1} [54].



Obr. 13 – Schéma atomového emisního spektrometru [52]



Obr. 14 – Plazmová hlavice ICP [53]

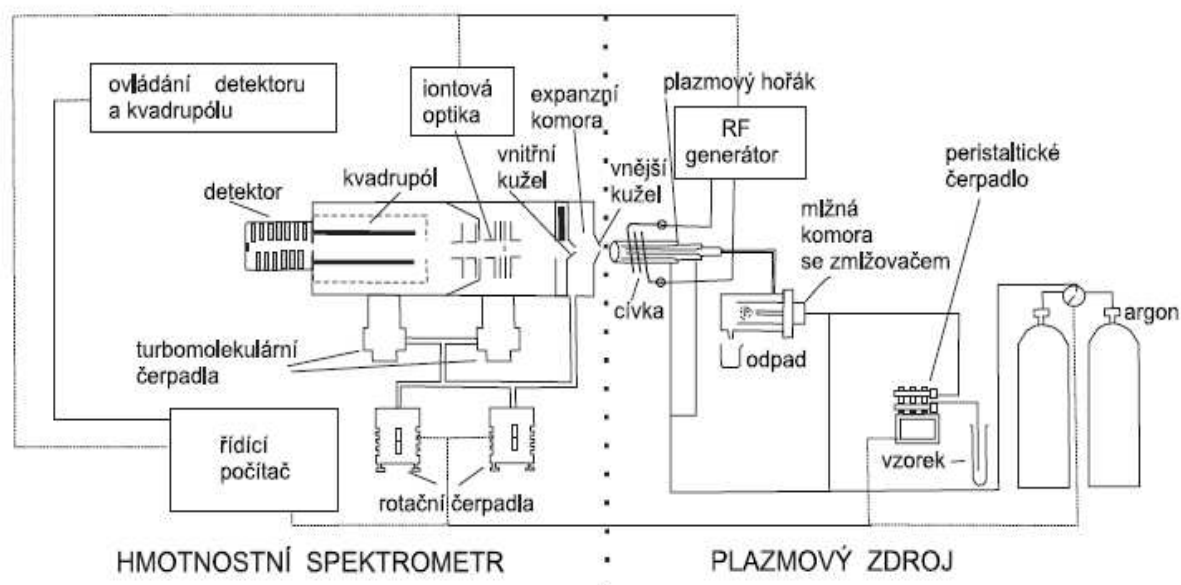
4.7.4. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) je velmi produktivní a výkonný přístroj, ale jeho cena, náklady na provoz a údržbu jsou velmi vysoké [55].

ICP zde slouží jako zdroj kladně nabitých částic a hmotnostní spektrometr tyto částice detekuje. Indukčně vázaná plazma je dobrým zdrojem iontů, protože jeho teplota (až 10 000 K) ionizuje většinu prvků. Princip ICP je popsán v kapitole 4.7.3. Jelikož plazmový hořák pracuje v prostředí atmosférického tlaku a hmotnostní spektrometr v prostředí s vysokým vakuem, pohyb nabitých iontů mezi nimi umožňuje přechodná část, tzv. expanzní komora. Komora je od okolí ohraničena dvěma děliči tlaku [55].

Hmotnostní spektrometr se skládá z iontové optiky, kvadrupólu a detektoru. Tyto části, spolu s expanzní komorou, jsou pomocí výkonných čerpadel zbavovány vzduchu, aby byl umožněn pohyb iontů a aby částice vzduchu nerušily stanovení. Tlak v prostoru kvadrupólu

a detektoru dosahuje hodnot až 10^{-5} Pa. Kvadrupól je tvořen čtyřmi kovovými tyčemi, které oscilací elektromagnetického pole posunují ionty k detektoru. Ionty prošlé kvadrupólem dopadají na detektor a jejich signál je zesílen v elektronovém násobiči [54, 55].



Obr. 15 – Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem [55]

V ICP-MS se setkáváme s řadou interferencí, které mohou být spektrální nebo nespektrální (způsobené složením matrice). Interferující vlivy mohou být potlačeny pomocí matematické korekce, separací analytu od matrice vzorku, měřením pomocí externího standardu (metoda standardního přídatku), pomocí interního standardu a metodou izotopového ředění [49, 55].

Tato metoda je rychlá, víceprvková, má velmi nízkou spotřebu vzorku a umožňuje izotopovou analýzu. Detekční limity ICP-MS jsou v porovnání s ostatními spektrálními metodami velmi nízké. Pro dosažení co nejnižších detekčních limitů je třeba najít maximální poměr signál:šum, který je ovlivňován průtoky plynů, výkonem radiofrekvenčního generátoru, umístěním hořáku, výkonností vakuové techniky, parametry iontové optiky, kvadrupólu a detektoru a charakterem analytu a matrice [30, 55].

Pro stanovení rhodia a dalších platinových kovů jsou i v ICP-MS nutné rozkladné a zakoncentrovávací kroky [55].

5. ZÁVĚR

Rhodium patří do skupiny platinových kovů, která je charakteristická především svou odolností vůči kyselinám a výbornými katalytickými schopnostmi. Ty jsou využívány v chemickém průmyslu, například při výrobě kyseliny dusičné, ale největší uplatnění nacházejí v automobilových katalyzátorech.

Spolu s platinou a palladiem má rhodium významnou roli ve výfukovém systému automobilů, kde je důležitou součástí katalytických konvertorů. Díky svým katalytickým vlastnostem jsou tyto platinové kovy nezbytné při redukci emisí plynných polutantů, kterými jsou oxid uhelnatý, oxidy dusíku a uhlovodíky. Tyto polutanty jsou pomocí katalyzátoru a v něm přítomných platinových kovů z 90 % přeměněny na neškodné produkty, a to oxid uhličitý, dusík a vodu. Vlivem chemického a fyzického namáhání dochází k otěru konvertoru a tím ke ztrátám platinových kovů do prakticky všech složek životního prostředí, kam patří ovzduší, půda, vegetace, vodní systémy a sedimenty.

Počet vozidel vybavených katalytickými konvertory se neustále zvyšuje. V období od roku 2000 do roku 2010 vzrostl počet osobních automobilů o více než milion kusů. To má za následek podstatné zvyšování koncentrace rhodia a dalších platinových kovů ve složkách životního prostředí. Rostoucí koncentrace rhodia začala být sledována teprve v nedávné době, ale má stále větší význam vzhledem k jeho akumulaci ve složkách životního prostředí a možnému dopadu na lidské zdraví a ekosystém.

Obecně je předpokládáno, že emise platinových kovů jsou inertní. Existují však důkazy, že určité procento uvolněných částic může podléhat transformačním procesům, jako je rozpouštění, adsorpce a desorpce. Tím mohou vznikat sloučeniny schopné vstupovat do potravního řetězce, a proto je nutné porozumět těmto transformačním procesům a zkoumat biodostupnost platinových kovů.

Kvůli velmi nízkým koncentracím tohoto prvku ve vzorcích životního prostředí jsou pro jeho analýzu nutné analytické metody s vysokou citlivostí, selektivitou a kontrola účinku interferencí. Před samotnou instrumentální metodou jsou nezbytné další kroky, mezi které patří správný odběr vzorku, rozklad vzorku a různé metody zakoncentrování, které eliminují vliv matrice a tím i vznik interferencí. Zakoncentrování metodou extrakce tuhou fází má několik výhod, jako jsou velký faktor zakoncentrování, rychlost, jednoduchost separace fází, selektivita, možnost automatizace a kompatibilita s různými instrumentálními metodami. Často používaným sorbentem je modifikovaný silikagel.

Nejčastěji se rhodium stanovuje pomocí spektrálních metod, mezi které patří spektrofotometrické stanovení, atomová absorpční spektrometrie (FAAS a GFAAS), atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES) a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Metoda ICP-MS je velmi výkonná, mezi její výhody patří rychlost, víceprvková analýza, izotopová analýza, malá spotřeba vzorku a velmi nízké detekční limity. Ale hlavní nevýhodou této metody je vysoká pořizovací cena a velké náklady na provoz a údržbu.

Rhodium prozatím není považováno za hrozbu pro lidské zdraví, jelikož jeho koncentrace v životním prostředí jsou stále velmi nízké a jeho potenciální toxicita dosud není dostatečně prozkoumána. Ale se zvětšujícím se počtem automobilů s katalytickými konvertory jeho množství nadále roste a to může mít za následek negativní dopad na zdraví populace.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] GREENWOOD, N. a Alan EARNshaw. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-854-2738-9.
- [2] DVOŘÁK, R. *Emise z dopravy – nové polutanty*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 30 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.
- [3] Trojská unce. *Wikipedia: otevřená encyklopedie* [online]. 1999, 2012 [cit. 2012-02-20]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Trojsk%C3%A1_unce
- [4] Current and Historical Prices. *Platinum today: The world's leading authority on platinum group metals* [online]. 2012 [cit. 2012-04-02]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/cgi-bin/dynamic.pl?template=historical>
- [5] Monthly Price Reports. *Platinum today: The world's leading authority on platinum group metals* [online]. 2012 [cit. 2012-03-25]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/pgm-prices/monthly-price-reports/>
- [6] Price Charts. *Platinum today: The world's leading authority on platinum group metals* [online]. 2012 [cit. 2012-04-02]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/pgm-prices/price-charts/>
- [7] Production. *Platinum today: The world's leading authority on platinum group metals* [online]. 1999 [cit. 2011-11-15]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/production/>
- [8] South Africa. *Platinum today: The world's leading authority on platinum group metals* [online]. 1999 [cit. 2011-11-19]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/production/south-africa/>
- [9] Rhodium charts. *Platinum today: The world's leading authority on platinum group metals* [online]. 2011 [cit. 2012-03-02]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/publications/market-data-charts/rhodium-charts/>
- [10] REMY, Heinrich. *Anorganická chemie: II. díl*. 2. vyd. Praha: SNTL, Nakladatelství technické literatury. 1972, 831 s.
- [11] KULVEITOVÁ, H. *Chemie II (Chemie prvků)* [online]. Ostrava: Technická univerzita Ostrava, 2004.
- [12] BRESTOVSKÁ, M. *Význam platiny v životním prostředí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 30 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Lumír Sommer, DrSc.
- [13] GAŽO, Ján. *Všeobecná a anorganická chémia*. 3. vyd. Bratislava: Alfa, Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry. 1981, 804 s.
- [14] Nitric Acid. *Platinum today: The world's leading authority on platinum group metals* [online]. 1999 [cit. 2011-10-13]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/applications/industrial-applications/nitric-acid/>
- [15] Glass. *Platinum today: The world's leading authority on platinum group metals* [online]. 1999 [cit. 2011-10-13]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/applications/industrial-applications/glass/>
- [16] Sensors. *Platinum today: The world's leading authority on platinum group metals* [online]. 1999 [cit. 2011-10-13]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/applications/industrial-applications/sensors/>
- [17] Katalyzátor. *Autolexicon.net* [online]. 2011 [cit. 2011-11-11]. Dostupné z: <http://cs.autolexicon.net/articles/katalyzator/>

- [18] Katalyzátor. *Wikipedie: Otevřená encyklopedie* [online]. 2012 [cit. 2011-10-16]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Katalyz%C3%A1tor>
- [19] SIKOROVÁ, L.; LIČBINSKÝ, R.; ADAMEC, V. Platinové kovy z automobilových katalyzátorů v životním prostředí. *Chemické listy* [online], 2011, roč. 105, č. 5, s. 361-366. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_05_361-366.pdf
- [20] RAVINDRA, Khaiwal, László BENCS a René VAN GRIEKEN. Platinum group elements in the environment and their health risk. *Science of The Total Environment*. 2004, roč. 318, 1-3, s. 1-43. ISSN 00489697. DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00372-3. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969703003723>
- [21] Celokovové katalyzátory MINE-X. *Celokovové katalyzátory MINE-X: Správná volba pro vaše stroje* [online]. 2010 [cit. 2011-10-25]. Dostupné z: <http://www.katalyzatory.cz/>
- [22] ŠUCMANOVÁ, M.; ZISCHKA, M.; ADAMEC, V. *K metodám stanovení některých rizikových mikroelementů z dopravy v prachových částicích* [online]. Centrum dopravního výzkumu, Sekce životního prostředí. Dostupné z: <http://www.cdv.cz/text/szp/ovzdusi/platina.pdf>
- [23] Autocatalyst. *Platinum today: The world's leading authority on platinum group metals* [online]. 2011 [cit. 2011-11-06]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/applications/autocatalyst/>
- [24] Co je to katalyzátor a jeho funkce. *Toyoty nolimit* [online]. 2010 [cit. 2011-10-29]. Dostupné z: <http://toyoty.nolimit.cz/co-je-to-katalyzator-a-jeho>
- [25] Složení vozového parku v ČR: Souhrnné registrace k 31.12.2011. *Sdružení automobilového průmyslu* [online]. 2011 [cit. 2012-03-20]. Dostupné z: <http://www.autosap.cz/default2.asp?page={4A86501A-BBD5-4B8F-AE57-397BC8051C9A}>
- [26] TECL, Jan. Centrum dopravního výzkumu. Osobní sdělení
- [27] ZEREINI, Fathi a Friedrich ALT. *Anthropogenic platinum-group element emissions: their impact on man and environment*. New York: Springer, 2000, 308 s. ISBN 35-406-6472-6.
- [28] HOODA, P.S., A. MILLER a A.C. EDWARDS. The distribution of automobile catalysts-cast platinum, palladium and rhodium in soils adjacent to roads and their uptake by grass. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.05.040. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969707006390>
- [29] BAREFOOT, R.R. Distribution and speciation of platinum group elements in environmental matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 1999, roč. 18, č. 11, s. 702-707. ISSN 01659936. DOI: 10.1016/S0165-9936(99)00173-9. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993699001739>
- [30] DUBIELLA-JACKOWSKA, A., Z. POLKOWSKA, J. NAMIEŚNIK. Platinum Group Elements: A Challenge for Environmental Analytics. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2007, roč. 16, č. 3, s. 329-345
- [31] ROJAS, F. Sánchez, C. Bosch OJEDA a J.M. Cano PAVÓN. On-line preconcentration of rhodium on an anion-exchange resin loaded with 1,5-bis(2-pyridyl)-3-sulphophenyl methylene thiocarbonohydrazide and its determination in environmental samples. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.02.015. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914004000694>
- [32] MARCZENKO, Zygmunt. *Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis*. 1st Ed. Amsterdam: Elsevier, 2000, 521 s. ISBN 04-445-0524-5.

- [33] MALÁT, M. *Absorpční anorganická fotometrie*. 1. vyd. Praha: Československá akademie věd, 1973, 896 s.
- [34] KONONOVA, O.N., A.M. MELNIKOV, T.V. BORISOVA a A.S. KRYLOV. Simultaneous ion exchange recovery of platinum and rhodium from chloride solutions. *Hydrometallurgy*. 2011, roč. 105, 3-4, s. 341-349. ISSN 0304386x. DOI: 10.1016/j.hydromet.2010.11.009. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X10003038>
- [35] KONONOVA, O.N., A.M. MELNIKOV a T.V. BORISOVA. Simultaneous sorption recovery of platinum and rhodium from sulfate-chloride solutions. *Hydrometallurgy*. 2012, 117-118, s. 101-107. ISSN 0304386x. DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.02.014. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X12000552>
- [36] SUN, P.P., J.Y. LEE a M.S. LEE. Separation of platinum(IV) and rhodium(III) from acidic chloride solution by ion exchange with anion resins. *Hydrometallurgy*. 2012, 113-114, s. 200-204. ISSN 0304386x. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.12.009. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X11002623>
- [37] MOLAARBARI, Elaheh, Ali MOSTAFAVI a Daryoush AFZALI. Ionic liquid ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction method for preconcentration of trace amounts of rhodium prior to flame atomic absorption spectrometry determination. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, roč. 185, 2-3, s. 647-652. ISSN 03043894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.067. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410012288>
- [38] BAREFOOT, R.R., J.C. Van LOON. Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold. *Talanta*. 1999, roč. 49, č. 1, s. 1-14. ISSN 00399140. DOI: 10.1016/S0039-9140(98)00347-6. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914098003476>
- [39] MALÁT, M. *Extrakční spektrofotometrie kovů a nekovů*: Moderní metody v chemické laboratoři. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1988, 416s.
- [40] UHEIDA, A, M. IGLESIAS, C. FONTAS, M. HIDALGO, V. SALVADÓ, Y. ZHANG a M. MUHAMMED. Sorption of palladium(II), rhodium(III), and platinum(IV) on Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006, roč. 301, č. 2, s. 402-408. ISSN 00219797. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.05.015. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979706004176>
- [41] LEE, Jin-Young, J. RAJESH KUMAR, Joon-Soo KIM, Hyung-Kyu PARK a Ho-Sung YOON. Liquid-liquid extraction/separation of platinum(IV) and rhodium(III) from acidic chloride solutions using tri-iso-octylamine. *Journal of Hazardous Materials*. 2009-08-30, roč. 168, č. 1, s. 424-429. ISSN 03043894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.056. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409002477>
- [42] PANAHI, Homayon Ahmad, Hossein Sid KALAL, Elham MONIRI, Mahshid Nikpour NEZHATI, Mahnaz Taheri MENDERJANI, Somayeh Ranjbar KELAHRUDI a Faranak MAHMOUDI. Amberlite XAD-4 functionalized with m-phenyldiamine: Synthesis, characterization and applications as extractant for preconcentration and determination of rhodium (III) in water samples by Inductive Couple Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES). *Microchemical Journal*. 2009, roč. 93, č. 1, s. 49-54. ISSN 0026265x. DOI: 10.1016/j.microc.2009.04.007. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X09000587>

- [43] GHASEMINEZHAD, S., D. AFZALI a M.A. TAHER. Flame atomic absorption spectrometry for the determination of trace amount of rhodium after separation and preconcentration onto modified multiwalled carbon nanotubes as a new solid sorbent. *Talanta*. 2009-11-15, roč. 80, č. 1, s. 168-172. ISSN 00399140. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.06.049. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914009004901>
- [44] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.
- [45] OJEDA, C. Bosch a F. Sánchez ROJAS. Determination of rhodium: Since the origins until today: Spectrophotometric methods. *Talanta*. 2005-07-15, roč. 67, č. 1, s. 1-19. ISSN 00399140. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.02.028. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914005001074>
- [46] The Benefits of a Photodiode Array for UV-VIS Spectroscopy. *Agilent Technologies* [online]. 2000 [cit. 2012-04-01]. Dostupné z: http://www.chem.agilent.com/en-US/Products/Instruments/molecularspectroscopy/uv-vis/pages/photodiode_array_benefits.aspx
- [47] SOMMER, Lumír. *Teoretické základy analytické chemie III*. 1. vyd. Brno: Fakulta chemická VUT, 1995, 101 s. ISBN 80-214-0660-7.
- [48] Seriál o detektivní chemii: Chemické nástroje detektivů. *Ksicht* [online]. 2011 [cit. 2012-04-02]. Dostupné z: <http://ksicht.natur.cuni.cz/serialy/detektivni-chemie/2>
- [49] BENCS, László, Khaiwal RAVINDRA a René VAN GRIEKEN. Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2003, roč. 58, č. 10, s. 1723-1755. ISSN 05848547. DOI: 10.1016/S0584-8547(03)00162-9. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854703001629>
- [50] GONCALVES, Antonio, José R. DOMÍNGUEZ a José ALVARADO. Determination of Pd, Pt and Rh in vehicles escape fumes by GF-AAS and ICP-OES. *Talanta*. 2008, roč. 75, č. 2, s. 523-527. ISSN 00399140. DOI: 10.1016/j.talanta.2007.11.055. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914007008065>
- [51] OJEDA, C. Bosch a F. Sánchez ROJAS. Determination of rhodium: Since the origins until today: Atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 2006-02-28, roč. 68, č. 5, s. 1407-1420. ISSN 00399140. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.08.002. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914005004923>
- [52] ICP Analysis: Description of ICP Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). *SII NanoTechnology Inc.* [online]. 2012 [cit. 2012-04-02]. Dostupné z: http://www.siint.com/en/products/icp/tec_descriptions/descriptions1_e.html
- [53] ICP-AES/OES: Inductively Coupled Plasma - Atomic/Optical Emission Spectroscopy. *Environmental Measurement I: Gas-Solution Analytical Center* [online]. 2011 [cit. 2012-04-03]. Dostupné z: <http://em-1.stanford.edu/Schedule/ICP/abouticp.htm>
- [54] OJEDA, C. Bosch a F. Sánchez ROJAS. Determination of rhodium: Since the origins until today: ICP-OES and ICP-MS. *Talanta*. 2007-01-15, roč. 71, č. 1, s. 1-12. ISSN 00399140. DOI: 10.1016/j.talanta.2006.04.024. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914006002633>
- [55] MIHALJEVIČ, M.; STRNAD, L.; ŠEBEK, O. Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické listy*. 2004, roč. 98, č. 3, s. 123-130. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2004_03_02.pdf

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

λ – vlnová délka [nm]

ε – molární absorpční koeficient [$\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$]

A – absorbance

M – kov

PTK – platinové kovy

DMF – N,N-dimethylformamid

PAN – 1-(2-pyridylazo)-2-naftol

MWCNT – multiwalled carbon nanotubes (vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky)

HDEHP – bis(2-ethylhexyl)fosfát

DAPM – diantipyrylpropylmethan

TOA – trioktylamin

TAR – 4-(2-thiazolylazo)resorcinol

TAN – 1-(2-thiazolylazo)-2-naftol

IL-USA-DLLME – ionic liquid ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction

(disperzní mikroextrakce kapalina-kapalina s iontovou kapalinou za asistence ultrazvuku)

SPE – extrakce tuhou fází

CCD – Charged Coupled Device (zařízení s vázanými náboji)

UV – ultrafialová oblast spektra

VIS – viditelná oblast spektra

AAS – atomová absorpční spektrometrie

FAAS – plamenová atomová absorpční spektrometrie

GFAAS – atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací

ICP-AES – atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem