

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

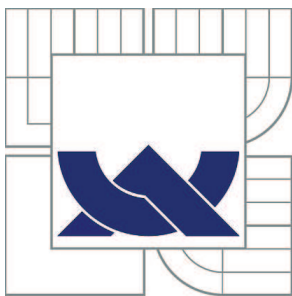
PREKONCENTRACE STOPOVÝCH PRVKŮ NA MODIFIKOVANÝCH
SORBENTECH A JEJICH STANOVENÍ VE VODÁCH

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

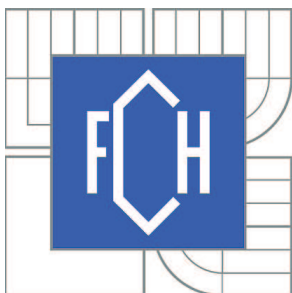
Ing. ZUZANA HOLUBOVÁ

BRNO 2013



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

PREKONCENTRACE STOPOVÝCH PRVKŮ NA MODIFIKOVANÝCH SORBENTECH A JEJICH STANOVENÍ VE VODÁCH

PRECONCENTRATION OF TRACE ANALYTES ON MODIFIED SORBENTS AND THEIR
DETERMINATION ON WATERS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

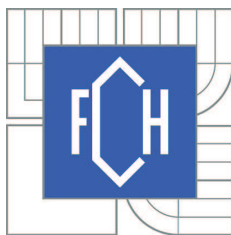
Ing. ZUZANA HOLUBOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. LUMÍR SOMMER, DrSc.

BRNO 2013



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

Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	FCH-DIZ0069/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Ing. Zuzana Holubová	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (P2805)	
Studijní obor:	Chemie životního prostředí (2805V003)	
Vedoucí práce	prof. RNDr. Lumír Sommer, DrSc.	
Konzultanti:		

Název dizertační práce:

Prekoncentrace stopových prvků na modifikovaných sorbentech a jejich stanovení ve vodách

Zadání dizertační práce:

1. Provést výběr vhodných sorbentů pro prekoncentraci stopových prvků
2. Optimalizace metod stanovení stopových prvků ve vodách
3. Optimalizovanou metodu aplikovat na modelové vzorky a na reálné vzorky vod
4. Zhodnocení získaných výsledků a jejich interpretace

Termín odevzdání dizertační práce: 31.1.2013

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

Ing. Zuzana Holubová
Student(ka)

prof. RNDr. Lumír Sommer, DrSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 14.9.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT:

Práce byla zaměřena na prekoncentrační techniky pro stanovení ^9Be , ^{51}V , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{89}Y , ^{111}Cd , ^{208}Pb , ^{232}Th a ^{238}U na modifikovaných pevných sorbentech ve spojení s finálním stanovením na hmotnostním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). V prvním kroku byly optimalizovány provozní parametry ICP-MS. Všechna měření byla prováděna za použití vnitřních standardů o koncentraci $200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ každého prvku. Byly vybrány: ^6Li pro ^9Be , ^{45}Sc (^{51}V), ^{72}Ge (^{59}Co , ^{60}Ni , ^{89}Y), ^{103}Rh (^{111}Cd), ^{209}Bi (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{232}Th a ^{238}U). Následně byl testován vliv minerálních kyselin (HCl , HNO_3), vliv přítomnosti tenzidů (Septonex®, Zephyramin, Ajatin, Brij 35 a dodecylsírán sodný), organických činidel (Amonium pyrolidindithiokarbamat, 8-Hydroxy-5-sulfonová kyselina, 1,2-Dihydroxy-antrachinon-3-sulfonová kyselina a 4-(2-Pyridylazo)resorcinol) a jako poslední byl sledován vliv matričních prvků na intenzitu signálu přístroje.

Pro prekoncentraci analytů byl použit polární Silikagel a modifikované nepolární Silikagely (Silikagel-C18, C8 a Fenyl). Dále byla experimentální část věnována prekoncentraci kovů na dvou nepolárních Amberlitech (Strata SDB-L, XAD-16) a jednom středně polárním Amberlitu XAD-7.

U všech sorbentů byly testovány sorpce v přítomnosti všech typů výše zmíněných tenzidů v ověřené koncentraci $5\cdot 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Tenzidy byly aplikovány vždy v průběhu kondicionace sorbentu. Dále byly testovány vhodné kombinace tenzidu a organického činidla pro zvýšení návratnosti sorpce sledovaných analytů. Organická činidla byla testována vždy v optimálním množství pětinasobného hmotnostního nadbytku oproti sledovaným analytům, což odpovídá koncentraci $900\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Organické činidlo bylo vždy přidáno do sorbovaného vzorku před zavedením roztoku na sorbent. Taktéž byly testovány různé eluční směsi, a to jak jejich složení, tak i objem nezbytný pro kvantitativní eluci analytů.

Na základě výsledků byl vybrán ze skupiny sorbentů s podobnými vlastnostmi, vždy jeden zástupce, u kterého bylo dosaženo nejvyšších návratností pro většinu analytů. Ze skupiny Silikagelů bylo nejvyšších návratností dosaženo na Silikagelu-C18, z nepolárních Amberlitů byl zvolen sorbent Strata SDB-L a středně polární Amberlit XAD-7. Na takto vybraných sorbentech byl testován vliv vybraných matričních prvků a aniontů na účinnost sorpce. Optimalizovaný postup byl aplikován na reálné vzorky přírodních a průmyslových vod.

V experimentální části této disertační práce jsou analyty vždy označeny konkrétními izotopy, které byly měřeny pomocí ICP-MS. Samozřejmě prekoncentračními technikám podléhají všechny izotopy sledovaných analytů.

KLÍČOVÁ SLOVA: stopové kovy, SPE, ICP-MS, Silikagel, Amberlit

ABSTRACT:

The work has been focused on the preconcentration techniques for determination of ^9Be , ^{51}V , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{89}Y , ^{111}Cd , ^{208}Pb , ^{232}Th and ^{238}U on the modified sorbents, all measurements were performed on ICP-MS. The instrument setup was optimized. The solution of internal standard ($200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) was used during all measurements. The internal standard were chosen as follows: ^6Li for ^9Be , ^{45}Sc (^{51}V), ^{72}Ge (^{59}Co , ^{60}Ni , ^{89}Y), ^{103}Rh (^{111}Cd), ^{209}Bi (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{232}Th and ^{238}U). Another parameters such as influence of mineral acids (HCl , HNO_3), surfactant (Septonex[®], Zephyramin, Ajatin, Brij 35 and Sodium dodecyl sulphate) and organic reagents (Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate, 8-Hydroxyquinoline-5-sulphonic acid, 1,2-Dihydroxyanthraquinone-3-sulphonic acid and 4-(2-Pyridylazo)resorcinol) and the effect of some matrix components on intensity of instrument signal determination was investigated.

For preconcentration polar Silicagel and modified nonpolar Silicagels (Silicagel-C18, C8 nad Phenyl) were used. Another experimental part was dedicated to preconcentration on nonpolar Amberlite XAD-16 and Strata SDB-L and intermediately polar sorbent Amberlite XAD-7. Recoveries of sorption process were observed in the presence of all testing types of surfactants in certified concentration $5\cdot 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Surfactants were always applied in the conditioning step. The suitable combinations of surfactant and organic reagent were tested for increasing of recoveries of analytes. Testing organic reagents were added in five times mass excess againsts concentration of analytes, the concentration of the organic reagents was $900\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. The organic reagent was always added to the solution for preconcentration before this solution was led on the sorbent. The composition and a necessary volume of elution mixture for quantitative elution were tested, too.

Only one sorbent was chosen from each group of sorbents with similar properties. The chosen sorbent showed the best recoveries in majority of target analytes. The highest recoveries from silica-group was reached for Silicagel-C18, from nonpolar Amberlite was chosen Strata SDB-L and intermediately polar Amberlite XAD-7. The influence of some matrix components (anions and cations) on recoveries of analytes was investigated for chosen sorbent. The optimized process was applied on real samples of nature water and industry water.

In experimental part all analytes are marked as specific isotopes, which were measured by ICP-MS. Of course, all isotopes of analytes undergo preconcentration techniques.

KEYWORDS: trace metals, SPE, ICP-MS, Silicagel, Amberlite

HOLUBOVÁ, Z. Prekoncentrace stopových prvků na modifikovaných sorbentech a jejich stanovení ve vodách, Brno, 2012. 193 s. Disertační práce na Fakultě chemické, Vysokého učení technického v Brně, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí disertační práce Prof. RNDr. Lumír Sommer, DrSc.

PROHLÁŠENÍ:

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

.....
Zuzana Holubová

PODĚKOVÁNÍ:

Chtěla bych poděkovat mému vedoucímu disertační práce Prof. RNDr. Lumíru Sommerovi, DrSc. za odborné rady a všestrannou pomoc při řešení mé disertační práce. Dále bych ráda poděkovala rodině a příteli za celkovou podporu, jak psychickou tak i finanční a tím umožnění dokončení doktorského studia. Dále bych chtěla poděkovat Mgr. Janu Kutovi za odbornou pomoc při měření a zároveň i celému Recetoxu (Research Centre for Toxic Compounds in the Environment, Brno) za možnost využití jejich přístrojového vybavení k veškerému měření, které bylo v rámci disertační práce uskutečněno. Chtěla bych poděkovat i Ing. Martinu Moosovi, za celkovou spolupráci. Taktéž bych ráda poděkovala paní Jitce Pochopové a Ing. Ludmile Damborské za poskytnutou pomoc při řešení některých technických problémů.

OBSAH:

ÚVOD	11
TEORETICKÁ ČÁST	12
1. Stručný princip extrakce tuhou fází [1-7].....	12
2. Extrakce tuhou fází krok po kroku [1-6].....	12
3. Způsob retence analytu na sorbentu	13
3.1. Adsorpce	13
3.2. Chelatace	14
3.3. Vazba pomocí iontového páru	15
3.4. Iontová výměna	15
4. Technické provedení [1-6]	15
4.1. Mikrokolonky	15
4.2. Kolonky a injekční stříkačky	16
4.3. Disky.....	16
5. Výběr vhodného sorbentu [1-7]	17
6. Sorbenty na anorganické bázi	18
6.1. Silikagel-C18	18
7. Sorbenty na organické bázi.....	19
7.1. Polystyren-divinylbenzen (PS-DVB)	19
7.2. Polyakrylové polymery	20
PŘEHLED MODIFIKAČNÍCH ČINIDEL POUŽITÝCH PRO PREKONCENTRACI KOVŮ	21
8. Prekoncentrace beryllia.....	21
8.1. Silikagely	21
9. Prekoncentrace vanadu	22
9.1. Silikagely	22
9.2. Amberlity XAD	23
10. Prekoncentrace yttria.....	23
10.1. Silikagely	23
10.2. Amberlity XAD	23
11. Prekoncentrace kobaltu.....	24
11.1. Silikagely	24
11.2. Amberlity XAD	25
11.2.1 XAD-2.....	25
11.2.2. XAD-4.....	26
11.2.3. XAD-7.....	26
11.2.4. XAD-16.....	27
11.2.5. XAD-1180.....	27
11.2.6. XAD-2000.....	27
11.2.7. XAD-2010.....	28
12. Prekoncentrace niklu	28
12.1. Silikagely	28
12.2. Amberlity XAD	29
12.2.1. XAD-2.....	29
12.2.2. XAD-4.....	30
12.2.3. XAD-7.....	31
12.2.4. XAD-16.....	31
12.2.5. XAD-1180.....	32
12.2.6. XAD-2000.....	32
12.2.7. XAD-2010.....	32
12.2.8. AMBERLYST 36.....	32
13. Prekoncentrace kadmia	32
13.1. Silikagely	32
13.2. Amberlity XAD	34

13.2.1. XAD-2	34
13.2.2. XAD-4	35
13.2.3. XAD-16	36
13.2.4. XAD-1180	36
13.2.5. XAD-2000	37
13.2.6. XAD-2010	37
13.2.7. Amberlit IRC-718	37
14. Prekoncentrace olova	37
14.1. Silikagely	37
14.2. Amberlity XAD	40
14.2.1. XAD-2	40
14.2.2. XAD-4	40
14.2.3. XAD-16	41
14.2.4. XAD-1180	42
14.2.5. XAD-2000	42
14.2.6. XAD-2010	42
14.2.7. IRC-718	42
15. Prekoncentrace thoria	43
15.1. Silikagely	43
15.2. Amberlity XAD	43
15.2.1. XAD-2	43
15.2.2. XAD-4	43
15.2.3. XAD-16	44
15.2.4. XAD-2000	44
15.2.5. IRA-410	44
15.2.6. XAD-761	45
16. Prekoncentrace uranu	45
16.1. Silikagely	45
16.2. Amberlity XAD	45
16.2.1. XAD-2	45
16.2.2. XAD-4	46
16.2.3. XAD-16	46
16.2.4. XAD-2000	47
16.2.5. XAD-761	47
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	49
17. Použité chemikálie a roztoky	49
17.1. Standardy	49
17.2. Tenzidy	49
17.2.1. Kationtové	49
17.2.2. Aniontové	49
17.2.3. Neiontové	49
17.3. Organická činidla	50
17.3.1. Amonium pyrrolidindithiokarbamát – APDC (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo)	50
17.3.2. 8-Hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina – 8-HQS (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo)	50
17.3.3. Sodná sůl 1,2-dihydroxyantrachinonu-3-sulfonové kyseliny ALS (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo)	50
17.3.4. 4-(2-Pyridylazo)resorcinol – PAR (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo)	50
17.4. Sorbenty	50
17.4.1. Silikagel-C18 (Phenomenex, Torrance, California, USA)	50
17.4.2. Silikagel-C8 (Phenomenex, Torrance, California, USA)	51
17.4.3. Silikagel-Fenyl (Tessek, Praha, ČR)	51
17.4.4. Silikagel (Phenomenex, Torrance, California, USA)	51
17.4.5. Strata SDB-L (Phenomenex, Torrance, California, USA)	51
17.4.6. Amberlite XAD-16 (Aldrich, Steinheim, Německo)	51
17.4.7. Amberlit XAD 7 (Applied Separation, Allentown, Pennsylvania, USA)	52
17.5. Ostatní chemikálie	52

18. Charakteristika vzorků	52
18.1. Pleso	52
18.2. Vodovodní voda	53
18.3. Ploučnice – povrchová voda	53
18.4. Vzorky vod pocházející z těžby a zpracování uranových rud	53
19. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)	53
19.1. Sorpční aparatura	54
20. Metodika vyhodnocení analytických výsledků	55
20.1. Vyhodnocení kalibračních závislostí	55
20.2. Test homogenity rozptylů	55
20.3. Test linearity	56
20.4. Posouzení kalibrační závislosti [181]	56
20.5. Výpočet meze detekce	57
20.5.1. Mez detekce podle IUPAC	57
20.5.2. Mez stanovitelnosti	57
20.5.3. Mez detekce podle Grahama [184]	57
20.5.4. Mez detekce podle Millera [185]	58
21. Optimalizace metody stanovení ^9Be, ^{51}V, ^{59}Co, ^{60}Ni, ^{89}Y, ^{111}Cd, ^{208}Pb, ^{232}Th a ^{238}U s použitím ICP-MS	59
21.1. Výběr vhodných izotopů jednotlivých prvků	59
21.2. Vyhodnocení kalibračních závislostí pro jednotlivé izotopy prvků	60
21.3. Vliv vnitřního standardu	61
21.4. Vliv kyselin na intenzitu signálu	62
21.5. Vliv organických činidel na intenzitu signálu	63
21.6. Vliv matričních prvků na intenzitu signálu	64
22. Optimalizace sorpčního procesu na sorbentu Silikagel-C18	66
22.1. Vliv pH na účinnost sorpčního procesu	66
22.2. Vliv tenzidů na účinnost sorpce	67
22.3. Vliv eluční směsi	70
22.4. Vliv použitého objemu eluční směsi	73
22.5. Vliv organických činidel na účinnost sorpce	74
22.5.1. Vliv amonium pyrrolidindithiokarbamátu (APDC)	74
22.5.2. Vliv 8-hydroxy-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)	76
22.5.3. Vliv sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny (ALS)	77
22.5.4. Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)	79
22.5.5. Souhrn vlivu organických činidel na účinnost sorpce	81
22.6. Vliv různých typů tenzidů na účinnost sorpce	83
22.7. Optimální podmínky sorpce analytů na sorbentu Silikagel-C18	84
23. Optimalizace sorpčního procesu na Silikagelu-C8	84
23.1. Vliv pH na účinnost sorpce	85
23.2. Vliv organických činidel na účinnost sorpce	85
23.2.1. Vliv amonium pyrrolidindithiokarbamátu (APDC)	85
23.2.2. Vliv 8-hydroxy-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)	86
23.2.3. Vliv sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny (ALS)	86
23.2.4. Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)	87
23.2.5. Sorpce bez přítomnosti organického činidla	87
23.2.6. Souhrn vlivu organických činidel na účinnost sorpce	88
24. Optimalizace sorpčního procesu na Silikagelu-Fenyl	90
24.1. Vliv pH na účinnost sorpce	90
24.2. Vliv organických činidel na účinnost sorpce	90
24.2.1. Vliv amonium pyrrolidindithiokarbamátu (APDC)	91
24.2.2. Vliv 8-hydroxy-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)	91
24.2.3. Vliv sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny (ALS)	92
24.2.4. Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)	92
24.2.5. Sorpce bez přítomnosti organického činidla	93
24.2.6. Souhrn vlivu organických činidel na účinnost sorpce	93
25. Optimalizace sorpčního procesu na polárním Silikagelu	95

25.1. Vliv eluční směsi	95
25.2. Vliv organických činidel na účinnost sorpce.....	97
25.2.1. Vliv amonium pyrrolidindithiokarbamátu (APDC).....	97
25.2.2. Vliv 8-hydroxy-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)	98
25.2.3. Vliv sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny (ALS).....	99
25.2.4. Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)	101
25.2.5. Sorpce bez přítomnosti organického činidla	102
25.2.6. Souhrn vlivu organických činidel na účinnost sorpce.....	102
25.3. Vliv různých typů tenzidů na účinnost sorpce	104
26. Aplikace sorpčního postupu na reálné podmínky	106
26.1. Aplikace sorpčního postupu s využitím Silikagelu-C18	106
26.1.1. Vliv matričních prvků na účinnost sorpce.....	106
26.1.2. Aplikace stanovení sledovaných analytů na vybrané vzorky reálných vod	108
27. Optimalizace sorpčního procesu na sorbentu Strata SDB-L.....	111
27.1. Vliv eluční směsi	111
27.2. Vliv použitého objemu eluční směsi.....	113
27.3. Vliv organických činidel na účinnost sorpce.....	114
27.3.1. Vliv amonium pyrrolidindithiokarbamátu (APDC).....	114
27.3.2. Vliv 8-hydroxy-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)	115
27.3.3. Vliv sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny (ALS).....	117
27.3.4. Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)	118
27.3.5. Souhrn vlivu organických činidel na účinnost sorpce.....	119
27.4. Vliv různých typů tenzidů na účinnost sorpce	121
27.4.1. Vliv přítomnosti Zephyraminu na účinnost sorpce	122
27.4.2. Vliv přítomnosti Septonexu® na účinnost sorpce	122
27.4.3. Vliv přítomnosti dodecylsírany sodného (SDS) na účinnost sorpce	123
27.4.4. Vliv přítomnosti Brij 35 na účinnost sorpce	124
27.4.5. Vliv současné přítomnosti SDS a Septonexu® na účinnost sorpce	125
27.4.6. Vliv současné přítomnosti SDS, Septonexu® a Brij 35 na účinnost sorpce	126
27.4.7. Souhrn vlivu tenzidů	127
27.5. Optimální podmínky sorpce analytů na sorbentu Amberlit SDB-L.....	127
28. Optimalizace sorpčního procesu na sorbentu XAD-16	128
28.1. Vliv tenzidů a organických činidel na účinnost sorpce	128
28.1.1. Vliv amonium pyrrolidindithiokarbamátu (APDC).....	128
28.1.2. Vliv 8-hydroxy-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)	129
28.1.3. Vliv sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny (ALS).....	131
28.1.4. Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)	132
28.1.5. Souhrn vlivu organických činidel	133
28.2. Vliv různých typů tenzidů na účinnost sorpce	135
29. Aplikace sorpčního postupu na reálné podmínky	136
29.1. Aplikace sorpčního postupu s využitím Amberlitu SDB-L	136
29.1.1. Vliv matričních prvků na účinnost sorpce.....	136
29.1.2. Aplikace stanovení sledovaných analytů na vybrané vzorky reálných vod	138
30. Optimalizace sorpčního procesu na sorbentu Amberlit XAD-7	141
30.1. Vliv eluční směsi	141
30.2. Vliv použitého objemu eluční směsi.....	143
30.3. Vliv různých typů tenzidů na účinnost sorpce	144
30.4. Vliv organických činidel na účinnost sorpce.....	146
30.4.1. Vliv amonium pyrrolidindithiokarbamátu (APDC).....	146
30.4.2. Vliv 8-hydroxy-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)	147
30.4.3. Vliv sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny (ALS).....	148
30.4.4. Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)	150
30.4.5. Souhrn vlivu organických činidel	151
30.5. Optimální podmínky sorpce analytů na sorbentu XAD-7	153
31. Aplikace sorpčního postupu na reálné podmínky	153
31.1. Aplikace sorpčního postupu s využitím XAD-7	153
31.1.1. Vliv matričních prvků na účinnost sorpce.....	153

31.1.2. Aplikace stanovení sledovaných analytů na vybrané vzorky reálných vod	155
SEZNAM LITERATURY	161
PŘÍLOHY.....	174
32. Příloha 1: TABELÁRNÍ PŘEHLED POUŽITÝCH MODIFIKAČNÍCH ČINIDEL PRO PREKONCENTRACI KOVŮ	174
Tabulka 48 – Prekoncentrace beryllia.....	174
Tabulka 49 – Prekoncentrace vanadu	174
Tabulka 50 – Prekoncentrace yttria	175
Tabulka 51 – Prekoncentrace kobaltu	176
Tabulka 52 – Prekoncentrace kadmia	178
Tabulka 53 – Prekoncentrace niklu.....	181
Tabulka 54 – Prekoncentrace olova.....	184
Tabulka 55 – Prekoncentrace thoria	188
Tabulka 56 – Prekoncentrace uranu	189
33. Příloha 2: SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	191
34. Příloha 3: SEZNAM PUBLIKAČNÍ ČINNOSTI	192
35. Příloha 4: ŽIVOTOPIS	193

ÚVOD

Předložená disertační práce se zabývá prekoncentrací stopových kovů z reálných vzorků životního prostředí. Kovy byly vybrány z hlediska jejich toxicity vůči živým organismům a také z hlediska koncentrační hladiny jejich výskytu ve vzorcích životního prostředí. Dle těchto kritérií byly vybrány tyto analyty: Be, V, Co, Ni, Y, Cd, Pb, Th a U. Kovy se v přírodě vyskytují přirozeně ve formě různých komplexů, hornin a minerálů. Do ostatních složek životního prostředí se dostávají přirozenými procesy jako je zvětrávání a vyluhování těchto hornin. Další a významnou cestou je antropogenní činnost. Nejvýznamnějším zdrojem znečištění jsou různé těžby rud a jejich následné zpracování, čističky odpadních vod, zpracování odpadů a jiné.

Jelikož se tyto stopové prvky v přírodě vyskytují ve velmi nízkých koncentracích, je velice obtížné je stanovit i moderními spektrometrickými metodami, jakými jsou atomová absorpční spektrometrie (AAS) nebo atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Limitace jejich stanovení není však omezena pouze nedostatečnou citlivostí analytických metod, ale i vysokým obsahem matričních prvků v reálných vzorcích. Z těchto důvodů je prekoncentrace a separace stopových prvků velice důležitá a nezbytná. Dnes se běžně používá i hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), která má výrazně vyšší citlivost než výše uvedené metody, avšak tato metoda je velice náročná jak z hlediska dokonalého ovládání přístroje operátorem, tak z hlediska finančních nákladů na pouhý provoz přístroje.

Pro prekoncentraci a separaci kovů se používají různé techniky: extrakce kapalina-kapalina, extrakce tuhou fází (SPE), koprecipitace, iontová výměna, flotace, iontově vtištěné polymery. V porovnání s ostatními metodami se SPE vyznačuje několika výhodami – metoda má vysoký prekoncentrační faktor, dochází k nižší tvorbě odpadních materiálů, má nižší matriční efekty, používá méně toxických rozpouštědel při extrakci, dále se vyznačuje nižší časovou i finanční náročností, možností opětovného použití sorbentu a možností jeho regenerace.

Tato práce je detailně zaměřena na prekoncentraci a separaci stopových prvků Be, V, Co, Ni, Y, Cd, Pb, Th a U za použití pevných modifikovaných sorbentů se zaměřením pouze na sorbenty typu Silikagel a Amberlity XAD, které budou podrobně studovány v praktické části této práce.

TEORETICKÁ ČÁST

1. Stručný princip extrakce tuhou fází [1-7]

Princip extrakce tuhou fází je velice podobný extrakci v systému kapalina-kapalina, zahrnující rozdělení rozpuštěných látek mezi dvě fáze. V systému kapalina-kapalina jsou použity dvě vzájemně nemísitelné případně omezeně mísitelné kapaliny, kdežto při použití extrakce tuhou fází je použit systém kapalina-roztok vzorku a pevná látka-sorbent. Tato technika spojuje výhody jak zakoncentrování analytu, tak i odstranění negativního vlivu matrice. Extrakce pevnou fází se provádí tak, že se vzorek vody nechá procházet skrz kolonku, případně disk, naplněný pevným sorbentem a během tohoto procesu dojde k zadržení analytu sorbentem. Po průchodu veškerého objemu vzorku přes sorbent a zadržení analytu sorbentem následuje eluce vhodným rozpouštědlem. První experimentální aplikace extrakce tuhou fází se začaly provádět zhruba před 50 lety.

2. Extrakce tuhou fází krok po kroku [1-6]

Metoda extrakce tuhou fází se skládá ze čtyř po sobě jdoucích kroků, jak je znázorněno na obrázku č. 1:

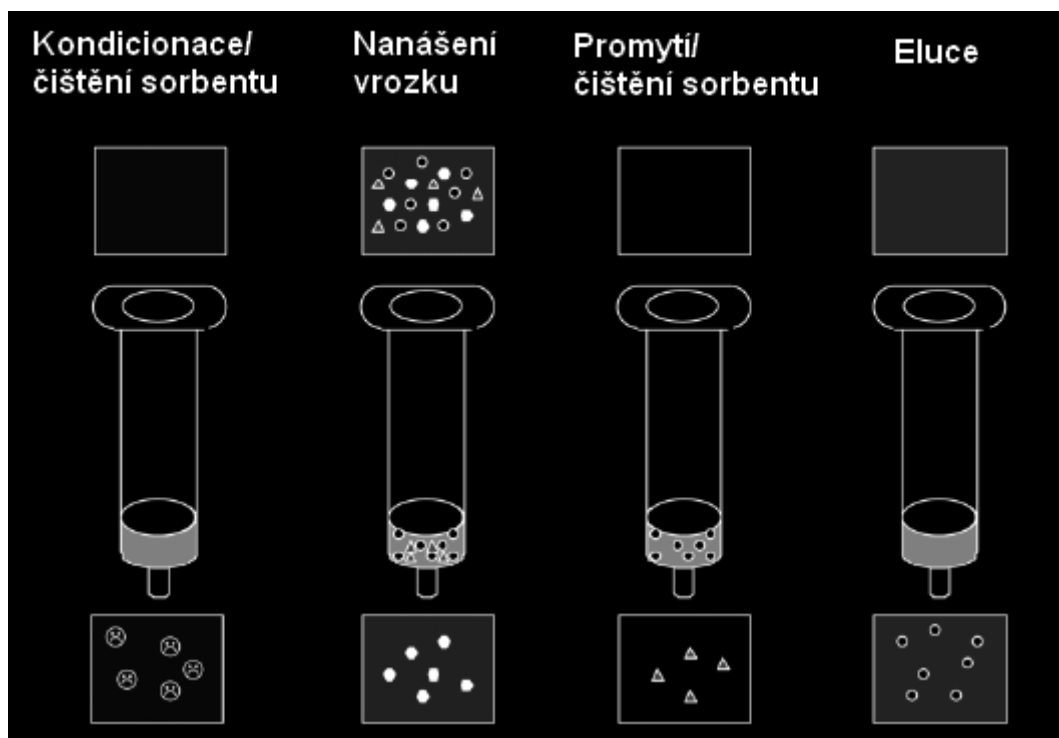
Prvním krokem je kondicionace sorbentu vhodným rozpouštědlem, následuje totéž rozpouštědlo, ve kterém je rozpuštěný i vzorek. Tento krok je rozhodující, jelikož dochází k navlhčení sorbentu a solvataci funkčních skupin sorbentu. Také v tomto kroku dochází k odstranění případných nečistot zavlečených při manipulaci se sorbentem během plnění kolonek. Zároveň dochází k odstranění vzduchových bublin v objemu sorbentu. Podle vlastností použitého sorbentu se volí druh rozpouštědla použitého při kondicionaci. Například, pro sorbenty s reverzní fází (jako je Silikagel-C18) se pro kondicionaci často používá methanol, následovaný destilovanou vodou nebo vodným roztokem pufru s hodnotou pH a iontovou silou podobnou roztoku vzorku. Velice důležité je, aby sorbent po kondicionaci a před zavedením roztoku vzorku nevyschl. Kdyby se tak stalo, nedojde k efektivnímu zachycení analytu sorbentem a sníží se návratnost procesu sorpce. Pokud je sorbent suchý déle než pár minut, musí být provedena opětovná kondicionace. Bezprostředně po kondicionaci tedy následuje druhý krok.

Druhým krokem je samotná sorpce, kdy je na kolonku zaváděn roztok vzorku. Objem vzorku může být různý od 1 ml po 1 l. Vzorek prochází kolonkou působením gravitace, přetlakem anebo podtlakem. Rychlost průtoku vzorku kolonkou by měla být dostatečně pomalá, aby došlo ke kvantitativnímu zachycení analytu sorbentem a dostatečně rychlá, aby se zbytečně neprodlužovala délka procesu. Během tohoto kroku jsou analyty zakoncentrovávány na sorbentu. Některé matriční prvky mohou být samozřejmě na sorbentu taktéž zachyceny, jiné matriční prvky však nikoliv a tím dochází k částečnému čištění vzorku a částečnému odstranění negativního vlivu matrice.

Třetím krokem je promytí sorbentu vhodným rozpouštědlem. Rozpouštědlo by mělo mít dostatečně velkou eluční sílu na odstranění zachycených matričních prvků a zároveň dostatečně nízkou eluční sílu aby nedošlo k současnému vymytí analytů. Po promytí je

vhodné nechat přes sorbent několik minut prosávat vzduch, aby došlo k odstranění veškerých zbytků vody ze sorbentu.

Posledním krokem je selektivní eluce analytů vhodným rozpouštědlem, bez případné eluce zbylých matričních prvků. Objem elučního činidla musí být takový, aby byly vylučovány veškeré analyty a bylo dosaženo kvantitativní eluce. Taktéž rychlost průtoku elučního činidla musí být nastavena tak, aby bylo dosaženo účinné eluce. Často je doporučováno, rozdělení eluční směsi na dvě alikvotní části a před elucí je doporučováno ponechat sorbent nasáknout eluční směsí.



Obr. č. 1 – Proces prekoncentrace SPE – ● – matriční prvky nepodléhající sorpci na pevný sorbent, Δ – matriční prvky eluované při promývání sorbentu, ○ – analyt [1].

3. Způsob retence analytu na sorbentu

Pro prekoncentraci stopových prvků je vyžadována jejich adsorpce na pevný sorbent. Mechanismus zachycení analytů závisí na vlastnostech sorbentu a může spočívat v prosté adsorpci, chelataci nebo iontové výměně. [1,2,5,6]

3.1. Adsorpce

Stopové prvky jsou obvykle adsorbovány na pevné fázi prostřednictvím van der Waalsových sil anebo hydrofobními interakcemi. Hydrofobní interakce se vyskytují, pokud je pevný sorbent vysoce nepolární (reverzní fáze). Nejvíce rozšířený sorbent tohoto typu je Silikagel-C18 (obsahuje nasycený uhlovodíkový řetězec – oktadecyl). V současné době se objevily polymerní reverzní fáze, zvláště kopolymer styrenu a divinylbenzenu, které poskytují navíc π - π interakce, kdy π -elektrony jsou přítomny v analytu. Eluce je obvykle prováděna

organickým rozpouštědlem, jako je methanol nebo acetonitril. Tyto interakce jsou preferovány v online systémech, jelikož nejsou příliš silné a mohou být rychle porušeny. Protože většina specií stopových prvků se vyskytuje ve formě iontů, nebudou zachyceny tímto typem sorbentu. [1,2]

3.2. Chelatace

Několik funkčních skupin atomů je schopno chelatace stopových prvků. Mezi tyto atomy patří dusík (přítomný v primárních, sekundárních a terciárních aminech, ve skupinách: nitro, nitroso, azo, diazo, dále v amidech a nitrilech), kyslík (přítomný v karboxylové, hydroxylové, fenolové, etherové, karbonylové, fosforylové skupině) a síra (přítomná v thiolech, thiokarbamátech, thioetherech a disulfidech). Povaha funkční skupiny poskytuje selektivitu ligandu vzhledem ke stopovým prvkům.

Organická chelatační činidla lze k tomu účelu používat v podstatě dvěma způsoby. Prvním je adsorpce chelatačního činidla na povrch sorbentu. Činidlo může být na povrch sorbentu adsorbováno před anebo po uzavření sorbentu do kolonky. Následně je vodný roztok přiváděn na kolonku se sorbentem a ionty prvků z roztoku přicházejí do blízkého kontaktu s poměrně vysokou koncentrací chelatačního činidla vázaného na povrchu sorbentu. V tomto provedení je velice důležitá rychlost tvorby chelátu kovu, jelikož doba kontaktu při průtoku roztoku je poměrně krátká.

Dalším možným provedením je přidání chelatačního činidla přímo do roztoku vzorku obsahující stanovované prvky kovů a nastavení vhodné hodnoty pH. Taktéž je důležité použít nadbytek chelatačního činidla (alespoň dvojnásobný či trojnásobný přebytek) aby byla zajištěna komplexní chelatace iontu kovu. Dále následuje sorpce zavedením tohoto roztoku na kolonku se sorbentem a zachycení chelátu kovu na sorbentu. V praxi se ukázalo, že tato druhá varianta poskytuje lepší výsledky než první uvedené uspořádání. Přidáním chelatačního činidla do roztoku vzorku je dosaženo dostatečné doby k vytvoření komplexu kovu s organickým činidlem.

Následuje desorpce extrahovaných komplexů ze sorbentu. Prvním způsobem je promytí sorbentu malým množstvím organického rozpouštědla, jako je methanol nebo aceton. Dojde k rozpuštění komplexu kovu a jeho rychlé a kompletní eluci. Další možností je použít vodný roztok o dostatečné aciditě, aby došlo k narušení vazby kovu a organického činidla. Ze sorbentu jsou tak eluovány volné ionty kovu. Dále je možné kombinovat oba předešlé způsoby a jako eluční směs použít roztok organického rozpouštědla v prostředí silné minerální kyseliny. V tomto případě dojde k narušení vazby kovu a organického činidla, tím pádem dojde k eluci jak volných iontů kovu, tak případných zbylých komplexů a dále i k eluci veškerého použitého chelatačního činidla.

Aby bylo dosaženo co nejlepších výsledků, musí chelatační činidlo splňovat několik kritérií:

- 1) Funkční skupina přítomná v organickém činidle musí být selektivní vůči stanovovaným analytům. Analyty musí s touto skupinou reagovat přednostně, aby nedošlo k zahlcení sorbentu běžnými matričními prvky, jako jsou Na^+ , Ca^{2+} a Mg^{2+} .

- 2) Vzniklý komplex kovu a organického činidla musí být stabilní, nesmí dojít k narušení této vazby v případě, že je koncentrace iontů kovu velice nízká.
- 3) Rychlost tvorby komplexu kov-organické činidlo musí být rychlá, pokud je organické činidlo zakotveno na sorbentu v kolonce. Rychlá kinetika reakce není tak důležitá, pokud je organické činidlo přidáváno přímo do roztoku vzorku před jeho zavedením na kolonku se sorbentem.
- 4) Organické činidlo by mělo být rozpustné ve vodě, případně ve vodě obsahující malé množství organického činidla. Komplexy kovu by měly být taktéž rozpustné v roztoku vzorku, protože sraženiny jsou extrahovány mnohem pomaleji.
- 5) Ačkoliv by měly být jak komplexy kovu, tak i samotné organické činidlo rozpustné ve vodě, musí být komplexy kovu silně extrahovány částicemi použitého sorbentu. [1,2,8,9]

3.3. Vazba pomocí iontového páru

K této vazbě dochází, pokud je na nepolární sorbent zavedeno iontově párové činidlo. Takovéto činidlo je složeno z nepolární části (kterým je zpravidla dlouhý alifatický uhlovodíkový řetězec) a z polární části (kterou je kyselina nebo báze). Typickými iontově párovými činidly jsou kvartérní amoniové soli a dodecylsulfát sodný (SDS). Nepolární část činidla reaguje s reverzní fází nepolárního sorbentu, zatímco polární část vytvoří iontový pár s ionty kovů přítomných ve vzorku (mohou to být obě možné formy, jak volné ionty kovu, tak i jejich komplexy). [1,10]

3.4. Iontová výměna

Tyto sorbenty mají ve své struktuře kationtovou nebo aniontovou funkční skupinu, kterou jsou schopny vyměnit za daný iont z roztoku. Skupiny obsažené v těchto sorbentech mohou mít silný nebo slabý kyselý či bazický charakter. Rozdíl v charakteru sorbentu obsahujícího slabé a silné funkční skupiny je v tom, že u silných funkčních skupin je sorbent schopen iontové výměny při jakémkoli pH, kdežto v případě přítomnosti slabých funkčních skupin je sorbent schopen iontové výměny pouze při hodnotě pH, která je vyšší či nižší než je hodnota pK_a . Silnými funkčními skupinami jsou kyselina sulfonová (kationtoměnič) a kvartérní aminy (aniontoměnič), zatímco mezi slabé funkční skupiny patří kyselina karboxylová (kationtoměnič) a primární, sekundární a terciární aminy (aniontoměnič). Tyto skupiny mohou být chemicky vázány na Silikagel, případně na polymerní sorbenty. [1,2,5]

4. Technické provedení [1-6]

Sorbenty mohou být plněné do různých forem provedení: mikrokolonky, kolonky, injekční stříkačky a disky. Jejich technické provedení je na obrázku č. 2.

4.1. Mikrokolonky

Použití mikrokolonek je pro extrakci stopových prvků z různých vzorků běžně používanou metodou. Je zde možnost vytvoření kolonek s požadovaným sorbentem, což rozšiřuje možnost použít i sorbenty, které nejsou běžně komerčně baleny do kolonek. Podle objemu

vzorku se volí velikost kolonek, čímž lze docílit prekoncentrace nízkých koncentrací stopových prvků i z velkého objemu vzorku. U kolonek je také vyžadováno jejich opětovné použití, v tom případě musí být zajištěno perfektní vyčištění kolonky před jejím opětovným použitím, aby nedošlo ke kontaminaci následujícího vzorku vzorkem předešlým.

Mikrokolonky jsou nejčastěji používány v on-line systémech, spojení SPE a analytické metody stanovení.

4.2. Kolonky a injekční stříkačky

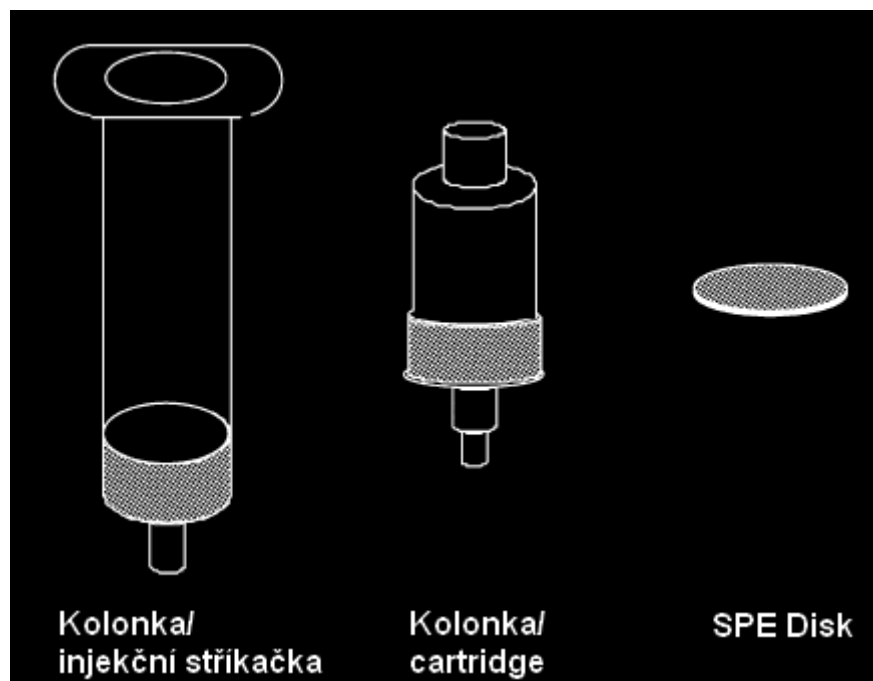
Kolonky a injekční stříkačky jsou nejčastěji používány v off-line systémech. Jsou vyrobeny z polypropylenu nebo polyethylenu a jsou plněny různými sorbenty s různými funkčními skupinami. Pevný sorbent je v kolonce umístěn mezi dvě propylenové frity (v některých případech mohou být i skleněné).

Kolonky mohou obsahovat různá množství sorbentu od 100 mg až po 1 g nebo i více. Injekční stříkačky mohou mít objem od 1 ml do 25 ml a mohou obsahovat od 50 mg do 10 g pevného sorbentu.

Hlavní nevýhodou těchto kolonek a injekčních stříkaček je pomalá rychlost celého procesu a nízká tolerance vůči drobným částicím, které ucpávají kolonky.

4.3. Disky

U disků je předcházeno veškerým problémům, které se objevují u kolonek a injekčních stříkaček. Sorbent je umístěn na nosičích z inertního materiálu, jako jsou mikrovlákná z polytetrafluorethylenu s typickým hmotnostním poměrem složení 9:1 (sorbent:vlákna PTFE). Dalším typem nosiče mohou být skleněná vlákna. Disky mohou mít různé průměry od 4 do 90 mm, nejčastěji používaná velikost je 47 mm. Mají výhodu, že na kondicionaci i eluci je třeba nižších objemů rozpouštědel ve srovnání s kolonkami. Avšak nevýhodou je nižší kapacita disků oproti kolonkám v případě extrakce reálných vzorků vůči vysokému obsahu organických látek. Disky jsou doporučovány hlavně v případech, kde je silná interakce mezi analytem a sorbentem.



Obr. č. 2 – Možnosti technického provedení SPE [1]

5. Výběr vhodného sorbentu [1-7]

Pevné sorbenty mohou být hydrofobní, obvykle se označují jako sorbenty s reverzními fázemi. Sorbent je více hydrofobní než vzorek, často se používá pro extrakci analytů z vodných vzorků. Kdežto sorbenty s normálními fázemi jsou více polární než vzorek a používají se v případě, kdy je analyt obsažen v prostředí organického rozpouštědla. Pokud jsou použity hydrofobní sorbenty, zachycení iontů kovů vyžaduje tvorbu hydrofobních komplexů. Toho může být dosaženo přidáním organického činidla do roztoku vzorku anebo zakotvením organického činidla na povrchu sorbentu. Přidání organického činidla přímo do vzorku je obzvláště vhodné, pokud jsou specíe kovů v roztoku nestabilní. Zakotvení organického činidla na sorbentu přináší tu výhodu, že kolonky mohou být takto připraveny před samotnou analýzou. Zakotvení organického činidla taktéž přináší významný pokrok při speciální analýze, protože rovnováha kovů v roztoku vzorku nemůže být ovlivněna reakcemi v kolonce.

Povaha a vlastnosti sorbentu jsou nejdůležitější pro efektivní zachycení iontů kovů. Pečlivá volba sorbentu je rozhodující pro metodický postup SPE. Pro praktické použití jsou na sorbent kladeny následující požadavky:

- 1) Možnost extrahovat velký počet stopových prvků v širokém rozsahu pH (společná selektivita k významným iontům).
- 2) Rychlá a kvantitativní sorpce a eluce.
- 3) Vysoká kapacita kolonek.
- 4) Schopnost regenerace a opětovného použití.

5) Snadná dostupnost kolonek.

Preferovány jsou sorbenty, u nichž je vysoká reakční rychlost a tím pádem rychlejší extrakce stejně jako vyšší kapacita sorbentu. Z tohoto důvodu sorbenty založené na hydrofobních makroporézních polymerech a celulózy nebo vláknité materiály poskytují vynikající kinetické vlastnosti.

Nejvýznamnějším aspektem SPE je selektivita. Sorbenty mohou být rozděleny podle toho, zdali jsou na organické (přírodní polymery, syntetické polymery) či anorganické (Silikagel SiO_2 , alumina Al_2O_3 , oxid hořečnatý MgO a další oxidy prvků) bázi. Zakotvení organických činidel na povrchu pevného nosiče je obvykle zaměřeno na modifikaci povrchu určitými funkčními skupinami pro zvýšení selektivity extrakce. Selektivita modifikovaných pevných sorbentů vůči cílovým iontům kovů je přisuzována několika dobře známým faktorům, jako je velikost organické sloučeniny použité k modifikaci sorbentu, aktivita funkčních skupin zakotvených na povrchu sorbentu a typ interakcí funkčních skupin. Nicméně, selektivní extrakce jednoho stopového prvku od interferujících prvků matrice vybízí k nalezení vhodného sorbentu, který bude mít při kontaktu dostatečnou afinitu k selektivnímu zachycení požadovaného iontu kovu. Pro zvláštní aplikace je možné použít dva sorbenty. Vzorek se nechá procházet přes dvě kolonky s jinými sorbenty, které po sobě následují, tím je docílena možnost stanovení jak stopových prvků, tak i makroprvků obsažených ve vzorku.

6. Sorbenty na anorganické bázi

Sorbenty na anorganické bázi jsou tvořeny hlavně Silikagelem, používány jsou ale i další sorbenty, které jsou tvořeny různými anorganickými oxidy. Sorbenty na bázi Silikagelu mají několik výhod, a to mechanickou, tepelnou a chemickou stabilitu za rozličných podmínek. Často mají vysokou selektivitu vůči iontům kovů. Nicméně všechny sorbenty na bázi Silikagelu podléhají různým chemickým omezením, vyplývajícím z přítomnosti silanolových skupin na povrchu sorbentu a úzkému rozmezí stability pH. Můžeme je rozdělit na Silikagely polární (neboli s normální fází) a nepolární silikagely modifikované (neboli s reverzní fází). Sorbenty s reverzní fází nejčastěji obsahují ve své struktuře nasycený uhlovodíkový řetězec jakým je oktadecyl (Silikagel-C18), oktyl (Silikagel-C8) nebo mohou obsahovat aromatický substituent jakým je fenyl (Silikagel-fenyl). [1,2,5]

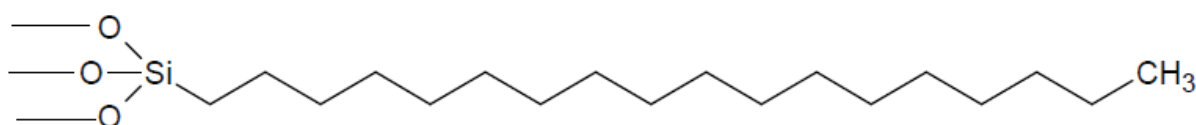
6.1. Silikagel-C18

Navzdory různým variantám Silikagelu, se Silikagel-C18 stal nejběžněji používaným sorbentem tohoto typu, o čemž vypovídá celá řada aplikací pro různé vzorky životního prostředí. Především organokovové sloučeniny (tributylcín, trifenylycín, alkylselenidy) mohou být zachyceny na tomto sorbentu prostřednictvím možných hydrofobních interakcí [14,15]. Samotný Silikagel-C18 je schopný zachytit některé anorganické stopové prvky, pravděpodobně v důsledku přítomnosti silanolových skupin na povrchu. Nicméně v praxi, díky svému hydrofobnímu charakteru, není Silikagel-C18 moc vhodný pro retenci stopových prvků, tak jako polární sorbenty anebo iontoměniče. Retence může být zvýšena přidávkou chelatačního činidla před samotnou sorpcí. Hydrofobní část chelatačního činidla bude interagovat s hydrofobní částí sorbentu Silikagelu-C18 a tím bude zadržena na sorbentu, zatímco funkční skupina chelatačního činidla zajistí chelataci stopového prvku. Mezi tato

činnidla patří například 8-hydroxychinolin (8-HQ), amonium pyrolidindithiokarbamat (APDC), 1,10-fenantrolin nebo bathokuproin.

Dalším možným postupem je vytvoření komplexu při průchodu vzorku sorbentem, který obsahuje zakotvené chelatační činnidlo. Silikagel-C18, modifikovaný vhodným chelatačním činnidlem, může být úspěšně použit pro separaci a stanovení iontů kovů. Pečlivou volbou chelatačního činnidla je možné zvýšit selektivitu v extrakčním kroku vůči upřednostňovaným jednotlivým stopovým prvkům či speciím jednoho kovu.

Navzdory širokému využití prekoncentrace stopových prvků s použitím Silikagelu-C18 (oběma výše uvedenými způsoby) je zde stále přítomna nevýhoda v omezení rozpětí použitelného pH (a to v kyselém prostředí při pH nižším než 2 – 4 a v bazickém prostředí při pH vyšším než 8). Může docházet k hydrolyze, která zapříčiní změny interakcí mezi sorbentem a stopovými prvky. Díky tomuto mohou být preferovány polymerní sorbenty. [1,11]



Obr. č. 3 – Struktura sorbentu Silikagel-C18

7. Sorbenty na organické bázi

Sorbenty na organické bázi mohou být rozděleny podle původu na polymerní a nepolymerní. Polymerní sorbenty jsou nejčastěji používány pro prekoncentraci stopových prvků. Mají tu výhodu oproti Silikagelům, že mohou být použity v celé škále pH. Jejich hlavní nevýhodou je kondicionace a to z důvodu časového nároku na důkladné vyčištění sorbentu před samotnou sorpcí. Rozsáhlé přehledy týkající se polymerních sorbentů jsou publikovány například v pracích [9,16].

Ve většině aplikací jsou syntetizovány nové sorbenty chemickým navázáním chelatačního činnidla na polymerní řetězec, které charakterizuje schopnost selektivní adsorpce stopového prvku. Většina používaných chelatačních činnidel má nízkou rozpustnost ve vodě, aby bylo zabráněno nechtěnému vymývání chelatačního činnidla ze sorbentu, jelikož se zpravidla jedná o vodné vzorky. Zároveň vysoký počet hydrofobních skupin brání smáčivosti sorbentu vodnými vzorky, což má za výsledek nízkou účinnost sorpce. Je tedy nutné zvolit kompromis. Po přidání chelatačního činnidla a tedy funkčních skupin na sorbent, závisí jeho účinnost na několika fyzikálně-chemických parametrech, jako je velikostní distribuce částic, aktivní plocha, průměr pórů sorbentu, stupeň zesíťení sorbentu a velikostní distribuce částic. [1,2,5]

7.1. Polystyren-divinylbenzen (PS-DVB)

Jedná se o makroporézní hydrofobní pryskyřice označované jako Amberlity XAD. Jsou to výborné nosiče pro chelatační činnidla. Amberlity XAD-1, XAD-2, XAD-4 a XAD-16 jsou

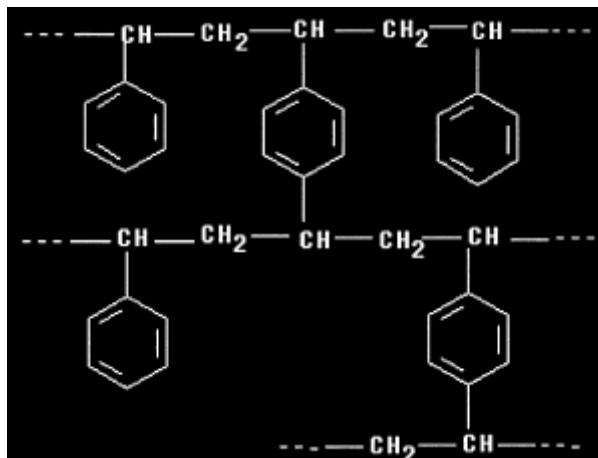
polystyrenové-divinylbenzenové pryskyřice se silným hydrofobním charakterem a žádnou iontově výměnou kapacitou. Kromě hydrofobních interakcí (které se vyskytují i u Silikagelu-C18) poskytují tyto sorbenty také π - π interakce díky své struktuře. Mají vynikající chemickou, fyzikální a termickou stabilitu. Sorpční kapacitu ovlivňují tyto základní parametry: dipólový moment, velikost pórů a povrch sorbentu.

Díky hydrofobnímu charakteru PS-DVB, vyžaduje případná retence stopových prvků přidání chelatačního činidla. Mohou být použita i anorganická činidla, ale jsou preferována organická činidla, jako je 8-HQ, APDC.

Chelatační činidlo může být napojeno na PS-DVB fyzikální adsorpcí jako je např. dithiozon, PAN (1-(2-pyridylazo)2-naftol), PAR (1-(2-pyridylazo)resorcinol), atd. Nicméně, v praktickém použití je obtížné opětovné použití těchto pryskyřic impregnovaných chelatačním činidlem, v důsledku částečného vymývání chelatačního činidla (což způsobuje zhoršenou opakovatelnost). Tento problém lze překonat tím, že bude chelatační činidlo navázáno na sorbent chemicky. Chelatační činidlo je navázáno v sorbentu na místech, kde jsou methylenové nebo azoskupiny. Příkladem může být Alizarin S (1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonová kyselina), thiosalicylová kyselina, pyrokatecholová violet (3,3',4-trihydroxyfuchson-2-sulfonová kyselina) a další.

Velký význam mají i sulfonované PS-DVB pryskyřice, které mají vynikající hydrofilnost a vysokou extrakční účinnost vůči polárním organickým sloučeninám. V případě rychlé sulfonace za mírných podmínek, jsou pozorovány dva retenční mechanismy a to adsorpce neutrálních sloučenin na polymerní pryskyřici a kationtová výměna iontů prvku na sulfonové skupině.

Tyto pryskyřice jsou nejčastěji a nejrozšířeněji používané polymerní sorbenty. [1,2,5,12]

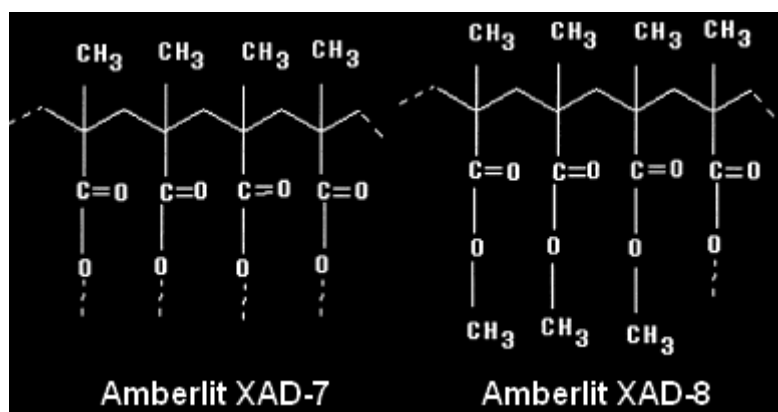


Obr. č. 4 – Struktura Amberlitů XAD-1,-2,-3,-4,-16,-1180 [12]

7.2. Polyakrylové polymery

Patří sem Amberlit XAD-7 a XAD-8, jedná se o ethylen-dimethakrylátové pryskyřice. Nemají aromatický charakter a mají nízkou iontově výměnou kapacitu. Díky polaritě akrylátů

jsou tyto pryskyřice schopné sorpce polárních sloučenin. Nicméně, polarita je středně velká a proto se musejí přidávat chelatační činidla, aby vzrostla retence cílových sloučenin [1,2,5,12].



Obr. č. 5 – Struktura Amberlitů XAD-7 a XAD-8 [12]

Tabulka 1 – Charakteristické vlastnosti Amberlitů XAD [12]

	Funkční povrch (m ² ·g ⁻¹)	Velikost pórů (Å)	Objem pórů (ml·g ⁻¹ , %)	Dipólový moment (D)
Polystyrendivinylbenzen				
Amberlit XAD-1	100	200	35,2	0,3
Amberlit XAD-2	330	90	42	
Amberlit XAD-3	526	44	38,7	
Amberlit XAD-4	750	50	51	0,3
Amberlit XAD-5	415	68	43,4	
Amberlit XAD-16	825	100	60	
Amberlit XAD-1180	650	140	65	
Estery polyakrylové kyseliny				
Amberlit XAD-6	663	498	49,3	
Amberlit XAD-7	450	80	55	1,8
Amberlit XAD-8	140	250	52	1,8
Amberlit XAD-9	70	370		
Amberlit XAD-10	170	350		

PŘEHLED MODIFIKAČNÍCH ČINIDEL POUŽITÝCH PRO PREKONCENTRACI KOVŮ

8. Prekoncentrace beryllia

Pro rychlejší orientaci jsou všechny poznatky týkající se beryllia shrnuty v tabulce č. 48 v Příloze č. 1 této disertační práce na straně č. 173.

8.1. Silikagely

Silikagel-C18 byl modifikován aluminonem (aurintrikarboxylová kyselina) pro stanovení beryllia ve vodných vzorcích. Sorpce probíhala při optimální hodnotě pH 6,0-6,7, bylo

dosaženo návratnosti > 90 % (příčemž RSD < 10 %) [17]. Tutéž metodu použil i Karbasi a kol., který prekoncentroval 67 prvků, mezi nimi i Be^{2+} . Optimální hodnota pH je v rozmezí 6,0-8,4, návratnost sorpce byla 100 %, prekoncentrační faktor byl 100 [18]. Tentýž sorbent použili i Yamini a kol., avšak jako chelatační činidlo použili chinalizarin. Beryllium bylo extrahováno z roztoku při pH 6,0-6,6 s návratností > 99 %, hodnota prekoncentračního faktoru byla 200 [19]. Dalším, kdo použil pro prekoncentraci Be^{2+} Silikagel-C18, byl Peng a kol. Stanovoval Be^{2+} v pitné vodě vytvořením chelátu Be^{2+} s acetylacetonem v přítomnosti octanu amonného při pH 5,5. Návratnost sorpce byla v rozmezí 97–101 % (RSD 2,3 %) [20]. Nanomerní porézní Silikagel modifikovaný 2,4-dihydroxybenzaldehydem byl úspěšně použit pro efektivní prekoncentraci Be^{2+} z vodných vzorků aplikací při pH 7,2. Sorpční kapacita tohoto sorbentu byla $34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Koncentrace Be^{2+} byly měřeny na ICP-OES [21]. Silikagel modifikovaný morinem (2',3,4',5,7-pentahydroxyflavon) byl použit pro prekoncentraci několika prvků z vodných vzorků. Mezi nimi bylo i Be^{2+} , sorpce probíhala při pH 7. Jako analytická koncovka byla použita metoda ET-AAS. Sorpční kapacita sorbentu pro Be byla $345 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ [22].

9. Prekoncentrace vanadu

Pro rychlejší orientaci jsou všechny poznatky týkající se vanadu shrnuty v tabulce č. 49 v Příloze č. 1 této disertační práce na stranách č. 173-174.

9.1. Silikagely

Pro prekoncentraci V^{4+} byl použit Silikagel modifikovaný morinem (2',3,4',5,7-pentahydroxyflavon). Sorpce byla provedena při hodnotě pH 7 a sorpční kapacita sorbentu pro tento prvek byla $300 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ [22]. Ekenci a kol. použili pro prekoncentraci skupiny prvků Silikagel modifikovaný 3-aminopropyltriethoxysilanem při pH 8. Návratnost sorpce byla $\geq 95 \%$, metoda byla aplikována na vzorky mořské vody [23]. Dogan a kol. použili k modifikaci téhož sorbentu 3-merkaptopropyltrimethoxysilan. Návratnost byla $\geq 90 \%$ při hodnotě pH 7, prekoncentrační faktor byl 40 [24]. Modifikovaný Silikagel tetrakis(4-karboxyfenyl)porfyrinem použili Pyrzyńska a kol. Návratnost sorpce byla > 94 %, optimální hodnota pH 5,0-8,0. Prekoncentrační faktor metody byl 160. Při použití CDTA jako maskovacího činidla pro V^{4+} lze provést i speciální analýzu vanadu [25]. Další možnou modifikací je použití trifenylporfyrinu od téhož autora. Tento sorbent vykazoval významnou selektivitu vůči V^{4+} , sorpce byla kvantitativní v celé škále pH. Návratnost sorpce byla 100 %. Prekoncentrační faktor byl 20 [26]. Další metodou je modifikace sorbentu 8-chinolinolem pro stanovení V^{5+} v rozmezí pH 3,0-7,5 a V^{4+} v rozmezí pH 4,0-6,5. Prekoncentrační faktor byl 100. Metoda byla aplikována na vodné vzorky a měřeny na ICP-OES [27]. Sato a kol. modifikovali Silikagel trioctylmethylamonium chloridem. Při hodnotě pH 6 bylo dosaženo návratnosti sorpce 99 %. Metoda byla aplikována na vzorky mořské a říční vody [28]. Pro speciální analýzu použili Hyrayama a kol. systém dvou kolonek se Silikagelem, kde v prvním případě je sorbent modifikován ethylendiaminem a v druhém případě ethylendiamin-triacetátem. Návratnost obou specií vanadu byla minimálně 98 %, hodnota prekoncentračního faktoru je 40 [29]. Stanovení vanadu v mořské vodě za pomoci různých chelatačních činidel – dithiozon, luminol a 8-hydroxychinolin, popisuje Abbase a kol., jako

sorbent použili Silikagel-C18. Pro všechna činidla bylo dosaženo návratnosti kolem 100 % v rozmezí pH 4,0-6,0. Prekoncentrační faktor má hodnotu 50 [30]. Další metodou je prekoncentrace prvků, mezi nimi i vanadu, na sorbentu Silikagel-C18 modifikovaného aluminem (aurintrikarboxylová kyselina). Optimální pH je v rozmezí 6,0-9,0, návratnost sorpce byla 91 % s prekoncentračním faktorem 100 [18]. Amin a kol. modifikovali Silikagel-C18 2,3-dichloro-6-(2,7-dihydroxy-1-naftylazo)chinoxalinem. Prekoncentrační faktor byl 100 a optimální pH v rozmezí 2,8-3,7. Metoda byla aplikována na vzorky slitin, půdy, vody i biologické vzorky [31].

9.2. Amberlity XAD

Amberlit XAD-2 byl modifikován palmitoylchinolin-8-olem pro prekoncentraci vanadu. Při použití CDTA jako maskovacího činidla lze provést i speciální analýzu V(IV) a V(V). Koncentrace byly stanoveny spektrofotometricky s použitím 4-(2-pyridylazo)resorcinolu. Prekoncentrační faktor metody byl 150, návratnost sorpce byla v rozmezí 97-100 % [32]. Dále použili tentýž sorbent Jambor a kol. pro prekoncentraci většího počtu prvků. Separovali cheláty kovů s 8-hydroxychinolinem a diethyldithiokarbamátem. Návratnost sorpce chelátu vanadu s 8-hydroxychinolinem byla 70 ± 13 % při optimálním pH 10 a pro chelát vanadu s diethyldithiokarbamátem byla 40 ± 8 % při optimálním pH 8 [33]. Modifikace sorbentu XAD-4 byla provedena zakotvením di(2-ethylhexyl)fosforečné kyseliny. Sorpce byla provedena metodou Batch (metoda, kdy je sorbent přidán přímo do stanovovaného vzorku, následně je sledován úbytek analytu v roztoku v důsledku sorpce analytu na sorbent) při pH 6 a bylo dosaženo 96% návratnosti sorpce [34].

10. Prekoncentrace yttria

Pro rychlejší orientaci jsou všechny poznatky týkající se yttria shrnuty v tabulce č. 50 v Příloze č. 1 této disertační práce na straně č. 174.

10.1. Silikagely

Pro prekoncentraci yttria použili Cornejo-Ponce a kol. modifikovaný Silikagel 1-(2-pyridylazo)-2-naftol (PAN), použitelná hodnota pH byla v rozmezí 7,5-9,5. Pro samotné stanovení koncentrací byla použita rentgenová fluorescence [35]. Dalším možným způsobem prekoncentrace Y^{3+} a dalších prvků vzácných zemin je použití online systému separace s detekcí ICP-OES. Sorbentem je Silikagel modifikovaný acetylacetone. Sorpční kapacita sorbentu pro Y^{3+} je $23,23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Tato metoda byla aplikována na vzorky hub a vzorky prasečích jater [36]. Karbasi a kol. použili pro sorpci Y^{3+} Silikagel-C18 modifikovaný aluminem (aurintrikarboxylová kyselina). Optimální rozmezí pH 6,0-10,0, návratnost sorpce byla 83 %. Pro detekci byla použita metoda ICP-OES [18].

10.2. Amberlity XAD

Modifikovaný Amberlit XAD-2 kyselinou di(2-ethylhexyl)fosforečnou použili Iglesias a kol. pro separaci Y^{3+} a Nd^{3+} . Návratnost sorpce pro yttrium byla v rozmezí 85-90 %. Koncentrace kovů byla stanovena spektrofotometricky jako jejich Arsenato(III) komplexy [37]. Aardaneh

a kol. použili pro separaci Y^{3+} Amberlit XAD-4 modifikovaný tri-*n*-butylfosfátem. Návratnost sorpce byla pro ^{88}Y kolem 95 %, sorpce probíhala v prostředí koncentrované HNO_3 [38]. Amberlit XAD-7 modifikovaný 1-oktyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfátem a Cyanexem 923 použili Sun a kol. pro stanovení kovů vzácných zemin. Sorpční kapacita sorbentu pro Y^{3+} byla $0,573 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Návratnost sorpce činila 38 % [39]. Separaci a prekoncentraci Y^{3+} použitím Amberlitu XAD-16 modifikovaného okta-karboxymethyl-C-methylcalix[4]-resorcinarenem použili Gok a kol. Prekoncentrační faktor byl 100. Návratnost sorpce byla v rozmezí 88-94 %. Sorpční kapacita sorbentu pro Y^{3+} byla $0,127 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ [40].

11. Prekoncentrace kobaltu

Pro rychlejší orientaci jsou všechny poznatky týkající se kobaltu shrnuty v tabulce č. 51 v Příloze č. 1 této disertační práce na stranách č. 175-177.

11.1. Silikagely

Silikagel modifikovaný 5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiolem byl použit pro prekoncentraci těžkých kovů. Mezi nimi i Co^{2+} , sorpční kapacita pro Co^{2+} při pH 5 byla $0,67 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [41]. Goswami a kol. modifikovali Silikagel 8-hydroxychinolinem pro prekoncentraci kovů před následnou detekcí FAAS. Optimální rozmezí pH bylo 5,0-8,0. Sorpční kapacita sorbentu pro Co^{2+} byla $205 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, přičemž návratnost sorpce byla $98\pm 3 \%$ a bylo dosaženo hodnoty prekoncentračního faktoru 250 [42]. Další možností je zakotvení salicylaldoximu na Silikagelu pro prekoncentraci kovů z vodných vzorků. Optimální hodnota pH byla 4,2 a bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 50, přičemž návratnost sorpce byla $> 90 \%$ [43]. Padilha a kol. prekoncentrovali kovy na Silikagelu modifikovaném 5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiolem. Optimální hodnota pH pro sorpci byla 5,0. Sorpční kapacita pro Co^{2+} byla $0,10 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, návratnost sorpce byla $99\pm 2 \%$ [44]. Silikagel modifikovaný *N*-(3-propyl)-*O*-fenylendiaminem byl použit pro prekoncentraci kovů. Optimální rozmezí pH 7,0-8,0, sorpční kapacita sorbentu byla v rozmezí $350\text{--}450 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, prekoncentrační faktor uvedené metody byl roven 100 [45]. Tentýž autor modifikoval Silikagel také 5-formyl-3-(1'-karboxyfenylazo)-salicylovou kyselinou pro prekoncentraci kovů. Optimální rozmezí pH opět 7,0-8,0. Absorpční kapacita sorbentu byla v rozmezí $320\text{--}430 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, prekoncentrační faktor byl opět 100 [46]. Další prekoncentrační metodou pro stanovení kovů je použití Silikagelu modifikovaného 2,4,6-trimorfolino-1,2,5-triazinem. Optimální rozmezí pH bylo 4,0-6,0. Sorpční kapacita sorbentu byla $833 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 100 při návratnosti sorpce 99 % [47]. Modifikace sorbentu byla provedena ethylendiamintriocetovou kyselinou. Optimální hodnota pH byla 4,5 a bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $77,6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [48]. Mikula a kol. modifikovali Silikagel 1,10-fenanthrolinem pro prekoncentraci kovů. Optimální rozmezí pH 6,0-8,0, přičemž návratnost sorpce byla $98\pm 2 \%$ a hodnota prekoncentračního faktoru 100 [49]. Dalším použitým modifikačním činidlem pro prekoncentraci kovů ve vodných vzorcích byla acid orange 7 (sodná sůl kyseliny 4-(2-hydroxy-1-naftylazo)benzensulfonové). Sorpční kapacita sorbentu byla $12,1 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ při hodnotě pH 9 [50]. Soliman modifikoval sorbent Schiffovými bázemi (isatinem a ninhydrinem). Sorpce byla provedena Batch metodou a sorpční kapacita sorbentu s ninhydrinem pro Co^{2+} byla $0,204 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ při hodnotě pH 6,8. Sorpční kapacita sorbentu s isatinem byla $0,204 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$

při hodnotě pH 5,3 [51]. Dalším možností je modifikace Silikagelu glycerolem. Sorpční kapacita sorbentu byla $250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru o hodnotě 500. Přičemž optimální rozmezí pH bylo v rozmezí 3,1-8,0. Návratnost sorpce byla kolem 98 % a metoda byla aplikována na vzorky minerálních vod [52]. Dalším používaným sorbentem je Silikagel-C18, u tohoto sorbentu byla vždy použita on-line prekoncentrace. V prvním případě byl sorbent modifikován 1-nitroso-2-naftolem, bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 17. Optimální rozmezí pH bylo 3,0-5,0. Metoda byla aplikována na CRM, přičemž bylo dosaženo návratnosti sorpce v rozmezí 97-102 % [53]. Dalším modifikačním činidlem byly di-*n*-hexyldithiofosfáty. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 10, použité pH v rozmezí 2,0-4,0. Metoda byla aplikována opět na CRM [54]. Dalším použitým činidlem je 1-(2-thiazolylazo)-2-naftol. Optimální hodnota pH byla v rozmezí 6,0-7,5. Metoda byla aplikována na farmaceutické výrobky [55]. Modifikace Silikagelu-C18 byla provedena opět 1-(2-thiazolylazo)-2-naftolem. Návratnost sorpce byla 95 %, přičemž bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 4. Metoda byla aplikována na vzorky životního prostředí [56].

11.2. Amberlity XAD

11.2.1 XAD-2

Lemos a kol. modifikovali XAD-2 pyrokatecholem pro prekoncentraci stopových prvků. Optimální rozmezí pH bylo 8,5-9,0. Sorpční kapacita sorbentu pro Co^{2+} byla $28,1 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Prekoncentrační faktor byl 24. Jedná se o online systém, metoda byla aplikována na CRM [57]. Tentýž autor modifikoval XAD-2 opět pyrokatecholem, tentokrát navázaným přes skupinu $-\text{CH}_2-$. Prekoncentrační faktor byl 23, při hodnotě pH 8,0. Sorpční kapacita sorbentu pro Co^{2+} činila $21,5 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ [58]. Dalším použitým modifikačním činidlem na sorbentu XAD-2 je α -nitroso- β -naftol. Optimální rozmezí pH bylo 7,0-8,5. Bylo dosaženo návratnosti sorpce 92-106 % [59]. Další modifikací XAD-2 je opět použití pyrokatecholu pro prekoncentraci kovů a jejich následnou detekci pomocí FAAS. Optimální rozmezí hodnot pH je 4,0-6,5. Sorpční kapacita sorbentu pro Co^{2+} byla $23,0 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, přičemž bylo dosaženo návratnosti sorpce 97 ± 2 % a hodnota prekoncentračního faktoru byla 200 [60]. Pro tentýž sorbent bylo jako modifikační činidlo použito kyseliny thiosalicylové pro prekoncentraci skupiny kovů, mezi nimiž byl i Co^{2+} . Kapacita tohoto sorbentu byla $106,9 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Optimální rozmezí pH pro sorpci bylo 4,0-4,5. Bylo dosaženo návratnosti 98 ± 1 % a prekoncentračního faktoru 180 [61]. Dalším modifikačním činidlem použitým pro prekoncentraci kovů z vodných vzorků je chinalizarin. Optimální rozmezí pH bylo 5,5-6,5. Sorpční kapacita sorbentu pro Co^{2+} byla $1,62 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Návratnost sorpce byla 93 ± 3 % a prekoncentrační faktor 40 [62]. Guo a kol. modifikovali XAD-2 2-(methylthio)anilinem. Optimální rozmezí pH bylo v tomto případě 6,0-7,0. Sorpční kapacita sorbentu $175,7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentrační faktor 150 při návratnosti sorpce 96 % [63]. Dalším použitým modifikačním činidlem je 5-palmitoyl-8-hydroxychinolin. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 50. Optimální rozmezí pH 4,5-8,0. Sorpční kapacita sorbentu měla hodnotu $26 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ a návratnost sorpce byla 98 ± 5 % [64]. Další činidlo 2,4-dinitrofenyldiazo-aminoazobenzen použili Liu a kol. pro prekoncentraci kovů ve vodných vzorcích. Optimální rozmezí pH bylo 8,0-10,0. Návratnost sorpce byla 96 ± 1 % a prekoncentrační faktor metody 100 [65]. 2,2'-Dithiobisanilin použili pro modifikaci Liu a kol. pro prekoncentraci kovů z vodných vzorků. Optimální hodnota pH byla v rozmezí 6,0-9,0.

Sorpční kapacita sorbentu byla $170 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Bylo dosaženo návratnosti sorpce 98 % a prekoncentračního faktoru 130 [66]. Kyselinu chromotropovou použili jako modifikační činidlo Tewari a kol. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 4,0-4,5. Sorpční kapacita sorbentu byla $3,84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Bylo dosaženo návratnosti 98 ± 2 % a prekoncentračního faktoru 150 [67]. Jambor a kol. použili jako činidlo 8-hydroxychinolin, přičemž návratnost sorpce byla 68 ± 16 % při pH 10. Dále použili jako činidlo diethyldithiokarbamát, kde dosáhli návratnosti sorpce 79 ± 9 % při hodnotě pH 8. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [33].

11.2.2. XAD-4

Amberlit XAD-4 modifikovaný 1-(2-pyridylazo)-2-naftolem použili Islam a kol. pro prekoncentraci stopových kovů. Optimální rozmezí pH bylo 8,0-9,2. Sorpční kapacita sorbentu vůči Co^{2+} byla $145 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ a bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 400 [68]. Dolak a kol. modifikovali XAD-4 kyselinou rubeanovou pro separaci a prekoncentraci kovů. Bylo dosaženo návratnosti sorpce 97 ± 2 % při optimální hodnotě pH 3 a prekoncentračního faktoru 500 [69]. Další použité modifikační činidlo na XAD-4 je *m*-fenylendiamin. Sorpční kapacita sorbentu pro Co^{2+} byla $3,89 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH 8,5, přičemž bylo dosaženo návratnosti sorpce > 98 % a prekoncentračního faktoru 10 [70]. Elci a kol. použili jako chelatační činidlo v prvním případě amonium pyrolidindithiokarbamát pro prekoncentraci kovů. Návratnost sorpce byla > 95 % při optimální hodnotě pH 6, přičemž bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 400. V druhém případě použili jako chelatační činidlo 8-hydroxychinolin, opět byla návratnost sorpce > 95 % při optimální hodnotě pH 8, bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 400 [71]. Dalším, kdo použil 8-hydroxychinolin jako chelatační činidlo pro prekoncentraci kovů byl Ghorbani a kol. Optimální rozmezí pH bylo 6,0-12,0. Prekoncentrační faktor byl 80 a bylo dosaženo návratnosti sorpce 100 %. Metoda byla aplikována na vzorky povrchové vody [72]. Dalším modifikačním činidlem je *o*-aminobenzoová kyselina. Optimální rozmezí pH bylo 4,0-6,0. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 150, přičemž návratnost sorpce byla 98 % a sorpční kapacita sorbentu pro Co^{2+} byla $0,081 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ [73]. Asci a kol. použili jako komplexační činidlo di-2-pyridylketonthiosemerkabazon pro stanovení stopových prvků ve vodných vzorcích. Optimální pH je v rozpětí 4,0-10,0. Prekoncentrační faktor byl 200, přičemž bylo dosaženo návratnosti sorpce 95 % [74]. Dalším modifikačním činidlem je 2-acetylmerkaptofenyldiazaminoazobenzen. Optimální rozmezí pH je 7,0-9,0. Sorpční kapacita tohoto sorbentu pro Co^{2+} byla $100 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 80, přičemž návratnost sorpce byla 95 % [75]. Hemasundaram a kol. použili jako modifikační činidlo pro sorbent XAD-4 2,3-dihydroxynaftalen. Optimální rozmezí pH 5,0-8,0. Sorpční kapacita upraveného sorbentu činila $112,3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, přičemž návratnost sorpce byla 97 ± 3 % a prekoncentrační faktor 10 [76]. Zajímavou metodu použili Türker a kol., ti zakotvili na sorbentu XAD-4 *Escherichia coli* pro prekoncentraci některých prvků ze vzorků životního prostředí. Optimální hodnota pH byla 8. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 25, přičemž návratnost sorpce byla 99 ± 3 % a sorpční kapacita sorbentu pro Co^{2+} byla $28 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ [77].

11.2.3. XAD-7

Sorbent Amberlit XAD-7 byl modifikován 4-(2-pyridylazo)resorcinolem. Optimální rozmezí pH 1,5-2,5. Bylo dosaženo návratnosti sorpce 90 %, přičemž prekoncentrační faktor byl 200

[78]. Dalším modifikačním činidlem je *N,N'*-bis(pyridin-2-ylmethyl)benzen-1,4-diamin. Optimální rozmezí pH bylo 6,5-7,5. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 200, přičemž návratnost sorpce byla 98 ± 2 %. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [79].

11.2.4. XAD-16

Pyrokatecholovou violet' (3,3',4-trihydroxyfuchson-2-sulfonová kyselina) použili jako modifikační činidlo na XAD-16 Bouariche a kol., pro prekoncentraci Co^{2+} z reálných vodných vzorků. Optimální rozmezí pH 4,15-5,10. Sorpční kapacita sorbentu byla $99,36 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, přičemž návratnost sorpce byla 99 % a bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 10 [80]. Dalším modifikačním činidlem použitým na XAD-16 je tetraboritan sodný. Tato metoda byla aplikována na různé vzorky vod. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 8,0-10,0. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 120, přičemž bylo dosaženo návratnosti sorpce 100 ± 1 % [81]. Jako chelatační činidlo pro prekoncentraci kovů bylo použito diethyldithiokarbamátu sodného. Optimální rozmezí pH bylo 3,0-6,0. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 75, přičemž návratnost sorpce byla 96 %. Metoda byla aplikována na vzorky mořské vody [82]. Jako modifikační činidlo použili Sharma a kol. kyselinu galovou pro prekoncentraci kovů z různých vzorků vod. Optimální rozmezí hodnot pH 6,0-7,0. Sorpční kapacita sorbentu pro Co^{2+} byla $281 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 286, přičemž návratnost sorpce byla 95 ± 4 % [83]. Xylenolovou oranž (tetrasodná sůl 3,3'-Bis(*N,N*-bis(karboxymethyl)-aminomethyl)-*o*-kresol-sulfonfaleinu) použili jako chelatační činidlo Soylak a kol. Pro separaci a prekoncentraci kovů z vodných vzorků. Optimální rozmezí pH bylo 6,0-9,0. Bylo dosaženo návratnosti sorpce 100 % a prekoncentračního faktoru 15 [84]. Dalším použitým modifikačním činidlem je 4-[[2-hydroxyfenyl]imino]methyl-1,2-benzendiol. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 6,0-8,0. Sorpční kapacita sorbentu pro Co^{2+} byla $246 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 250, přičemž návratnost sorpce činila 98 % [85]. Sharma a kol. použili jako modifikační činidlo kvercetin (3,3',4',5,6-pentahydroxyflavon). Optimální rozmezí hodnot pH bylo 5,0-6,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu pro Co^{2+} $313 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 250, přičemž návratnost sorpce byla 97 % [86].

11.2.5. XAD-1180

Modifikačním činidlem použitým na sorbentu XAD-1180 byla kyselina thiosalicylová. Návratnost sorpce byla 106 ± 2 % při optimální hodnotě pH 8,5. Sorpční kapacita sorbentu byla $248 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ prekoncentrační faktor 18 [87]. Sorpce na sorbentu XAD-1180 zkoumali Soylak a kol. bez použití jakéhokoliv chelatačního či modifikačního činidla. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 8,5-10,0. Prekoncentrační faktor byl 10 a návratnost sorpce v rozmezí 96-100 % [88].

11.2.6. XAD-2000

Bylo použito chelatační činidlo diethyldithiokarbamát pro prekoncentraci kovů a jejich následnou analýzu pomocí FAAS. Optimální rozmezí pH bylo 7,0-9,0. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 100 a návratnosti sorpce 93 ± 2 %. Sorpční kapacita sorbentu pro Co^{2+} byla $6,08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ [89].

11.2.7. XAD-2010

Gundogdu a kol. použili jako chelatační činidlo pro separaci a prekoncentraci kovů 8-hydroxychinolin. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 6,0-12,0. Hodnota prekoncentračního faktoru byla 100, přičemž návratnost sorpce byla 97 ± 2 % [90].

12. Prekoncentrace niklu

Pro rychlejší orientaci jsou všechny poznatky týkající se niklu shrnuty v tabulce č. 53 v Příloze č. 1 této disertační práce na stranách č. 180-183.

12.1. Silikagely

5-Amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol použili jako modifikační činidlo pro Silikagel Tzvetkova a kol., dosažená sorpční kapacita sorbentu byla $0,76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 5,0 [41]. Dalším použitým činidlem byl 8-hydroxychinolin. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 5,0-8,0. Maximální sorpční kapacita sorbentu byla $255 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, hodnota prekoncentračního faktoru byla 200 s návratností sorpce 98 ± 2 %. Metoda byla aplikována na vzorky říční vody [42]. Modifikační činidlo salicylaldoxim bylo použito pro modifikaci Silikagelu pro prekoncentraci stopových prvků. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru při optimální hodnotě pH 3,5 [43]. Dalšími autory, kteří použili jako modifikační činidlo již zmíněný 5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol, byl Padilha a kol. Sorpční kapacita sorbentu byla $0,16 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 5,0 s návratností 99 ± 1 %. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [44]. Jako modifikační činidlo byl pro Silikagel použit *N*-(3-propyl)-*O*-fenyldiamin. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 7,0-8,0. Sorpční kapacita sorbentu byla v rozmezí $350\text{-}450 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a hodnota prekoncentračního faktoru činila 100. Metoda byla aplikována na CRM a vzorky reálných vod [45]. Titíž autoři použili jako další modifikační činidlo 5-formyl-3-(1'karboxyfenylazo)salicylovou kyselinu. Optimální hodnoty pH pro sorpci byly v rozmezí 7,0-8,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity v rozsahu $320\text{-}430 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 100 [46]. Madrakian a kol. použili pro modifikaci sorbentu 2,4,6-trimorfolino-1,2,5-triazin. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 4,0-6,0. Sorpční kapacita sorbentu byla $670 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentrační faktor 100 s návratností sorpce 99 %. Metoda byla aplikována na vzorky vod [47]. Ethylendiamin-trioctová kyselina byla použita pro modifikaci Silikagelu pro prekoncentraci stopových prvků z reálných vzorků vod. Sorpční kapacita sorbentu pro Ni byla $89,1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 4,0 [48]. Dalším použitým činidlem byl 1,10-fenanthrolin, rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 4,0-8,0. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 100 s návratností sorpce 100 ± 2 %. Metoda byla ověřena na CRM [49]. Kocjan použil pro modifikaci Silikagelu acid orange 7 (sodná sůl kyseliny 4-(2-hydroxy-1-naftylazo)-benzensulfonové). Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $14,2 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 9,0 [50]. Soliman použil k modifikaci dvě modifikační činidla. V prvním případě to byl ninhydrin, při jeho použití byla sorpční kapacita sorbentu $0,240 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 6,7. V druhém případě byl použit isatin, sorpční kapacita takto modifikovaného sorbentu byla $0,241 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 6,7 [51]. Zou a kol. použili jako modifikační činidlo sulfanilamid. Sorpční kapacita sorbentu byla $23,62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Bylo dosaženo návratnosti sorpce v rozmezí 98-99 % při optimální hodnotě

pH 5,0 a prekoncentračního faktoru 100. Metoda byla aplikována na povrchové vody [91]. 4-(8-Hydroxy-5-chinolylazo)naftalensulfonová kyselina byla použita jako další modifikační činidlo. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 4,0-7,0. Sorpční kapacita sorbentu pro Ni^{2+} byla $19,90 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, návratnost sorpce byla $> 95 \%$ a prekoncentrační faktor 50 [92]. Další činidlo použili Alan a kol., a to 2,3-dihydroxybenzaldehyd. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 6,0-7,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $0,040 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 17, přičemž návratnost sorpce byla 104% [93]. Sharma a kol. použili pro modifikaci Silikagelu tetracyklin. Optimální rozmezí pH bylo 6,8-7,8. Návratnost sorpce Ni^{2+} byla 96% [94]. Salicylaldoxim použili jako modifikační činidlo Sarkar a kol. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 3,5-7,5. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 40, přičemž návratnost sorpce byla 93% [95]. Posledním použitým modifikačním činidlem pro Silikagel byl 3-aminopropyltriethoxysilan. Prekoncentrační faktor byl roven 5 při optimálních hodnotách pH sorpce $\geq 5,0$ s návratností sorpce $95\pm 2 \%$. Tato metoda byla aplikována na vzorky mořské vody [110]. Jako modifikační činidla pro Silikagel-C18 byly použity di-*n*-hexyldithiofosfáty. Rozsah optimálních hodnot pH sorpce byl 2,0-4,0. Prekoncentrační faktor měl hodnotu 10, metoda byla aplikována na CRM [54].

12.2. Amberlity XAD

12.2.1. XAD-2

Jambor a kol. použili pro modifikaci sorbentu dvě činidla, v prvním případě 8-hydroxychinolin. Bylo dosaženo návratnosti sorpce $74\pm 11 \%$ při hodnotě pH sorpce 10,0. Druhým činidlem byl diethyldithiokarbamat, pro toto činidlo bylo dosaženo návratnosti sorpce $95\pm 7 \%$ při optimální hodnotě pH sorpce 8,0. Metody byly aplikovány na reálné vzorky vod [33]. Dalším použitým činidlem byl pyrokatechol. Rozsah optimálních hodnot pH sorpce byl 8,5-9,0. Hodnota sorpční kapacity sorbentu byla $24,4 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 19 [57]. Tentýž autor použil opět totéž činidlo pro prekoncentraci Ni ze vzorků potravin. Sorpční kapacita sorbentu byla v tomto případě $23,6 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 8,0. Prekoncentrační faktor byl roven 25. Metoda byla aplikována na CRM [58]. Tewari a kol. použili k modifikaci XAD-2 také pyrokatechol. Rozsah optimálních hodnot pH sorpce byl 5,0-6,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $53,1 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 200 s návratností sorpce $100\pm 2 \%$ [60]. Dalším použitým modifikačním činidlem je kyselina thiosalicylová. Tato metoda má široké rozpětí použitelných hodnot pH pro sorpci 4,5-7,0. Sorpční kapacita sorbentu byla $309,9 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentrační faktor 200 s návratností sorpce $92\pm 3 \%$. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [61]. Dále byl použit pro modifikaci sorbentu 2-(methylthio)anilin. Rozsah optimálních hodnot pH sorpce byl 5,0-7,0. Sorpční kapacita sorbentu činila $239,9 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ a hodnota prekoncentračního faktoru byla 400 s návratností sorpce 97% [63]. Filik použil pro modifikaci XAD-2 5-palmitoyl-8-hydroxychinolin. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 4,5-8,0. Sorpční kapacita sorbentu byla $27 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 50 s návratností sorpce $98\pm 5 \%$. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [64]. Dalším modifikačním činidlem byl 2,2'-dithiobisanilin. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 6,0-9,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $230 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 150 s návratností sorpce 95% . Metoda byla aplikována na vzorky vod a sedimentů [66].

Kyselina chromotropová byla použita jako další modifikační činidlo. Optimální rozmezí hodnot pH sorpce bylo 5,0-6,0. Sorpční kapacita sorbentu činila $6,07 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a hodnota prekoncentračního faktoru 200 s návratností sorpce $95 \pm 4 \%$ [67]. 2-Hydroxy-acetofenon-3-thiosemikarbazon byl použit k modifikaci sorbentu XAD-2 pro separaci a prekoncentraci kovů ze vzorků zeleniny. Sorpční kapacita sorbentu pro Ni^{2+} byla $4,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH 5,0 [96]. Dalším modifikačním činidlem je 1-nitroso-2-naftol. Optimální rozmezí pH je 5,0-8,0. Sorpční kapacita tohoto sorbentu byla $516 \pm 2 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, prekoncentrační faktor byl 750 a návratnost sorpce $98 \pm 1 \%$ [97]. Sleszynska a kol. použili pro modifikaci sorbentu Eriochrome Blue-Black R (sodná sůl 1-(2-hydroxy-1-naftylazo)-2-naftol-4-sulfonové kyseliny). Optimální hodnota pH byla 6,5. Dosažený prekoncentrační faktor byl roven 100. Návratnost sorpce byla v rozmezí 97-99 % [98].

12.2.2. XAD-4

1-(2-Pyridylazo)-2-naftol byl použit pro modifikaci XAD-4 pro prekoncentraci Ni z reálných vzorků vod. Optimální rozmezí hodnot pH sorpce bylo 8,0-9,2. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $135 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentrační faktor byl roven 360 [68]. Dalším použitým činidlem je kyselina rubeanová. Prekoncentrační faktor měl hodnotu 500 při optimální hodnotě pH sorpce 3,0 s návratností $102 \pm 3 \%$, aplikace byla provedena na reálné vzorky vod [69]. Bakhsh a kol. modifikovali sorbent *m*-fenylendiaminem. Sorpční kapacita sorbentu činila $3,44 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 8,5. Hodnota prekoncentračního faktoru byla 10 s návratností sorpce $> 98 \%$. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [70]. Elci a kol. použili pro prekoncentraci dvě chelatační činidla, v prvním případě to byl amonium pyrolidindithiokarbamat, optimální hodnota pH pro sorpci byla 6,0. Ve druhém případě použili 8-hydroxychinolin, optimální hodnota pH sorpce byla 8,0. V obou případech bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 400 s návratností sorpce $> 95 \%$. Obě metody byly aplikovány na reálné vzorky vod [71]. Ghorbani a kol. také použili pro modifikaci sorbentu 8-hydroxychinolin. Použitelné rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 6,0-12,0. Prekoncentrační faktor byl roven 80 s návratností sorpce 98% [72]. Dalším použitým modifikačním činidlem byla *o*-aminobenzoová kyselina. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 4,0-6,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $0,115 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 200 s návratností sorpce 100% . Metoda byla aplikována na CRM [73]. Di-2-pyridylketonthiosemikarbazon byl použit jako modifikační činidlo pro XAD-4 pro prekoncentraci Ni z reálných vzorků vod. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 4,0-10,0. Prekoncentrační faktor byl roven 200 s návratností sorpce 98% [74]. Dále byl použit 2-acetylmerkaptofenyldiazoo-aminoazobenzen jako modifikační činidlo pro prekoncentraci niklu z reálných vzorků vod. Rozsah optimálních hodnot pH byl 7,0-10,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $170 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 80 s návratností sorpce 98% [75]. Hemasundaram a kol. použili k modifikaci 2,3-dihydroxynaftalen. Optimální rozpětí hodnot pH pro sorpci bylo 6,0-8,0. Sorpční kapacita sorbentu činila $214 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentrační faktor 10 s návratností sorpce $99 \pm 3 \%$. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [76]. Pro prekoncentraci stopových kovů použili Tuzen a kol. jako komplexační činidlo 1-(2-pyridylazo)2-naftol (PAN). Optimální rozmezí hodnot pH bylo 8,5-10,0. Prekoncentrační faktor byl 200, přičemž návratnost sorpce činila $95 \pm 1 \%$ [99]. Ramesh a kol. použili v prvním případě amonium pyrolidindithiokarbamat pro prekoncentraci kovů. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 3,0-7,0. Sorpční kapacita tohoto sorbentu byla $7,21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Bylo dosaženo

návratnosti sorpce 98 ± 3 % a prekoncentračního faktoru 130. V druhém případě použili jako modifikační činidlo piperidin dithiokarbamat. Optimální hodnoty pH byly opět v rozmezí 3,0-7,0. Sorpční kapacita tohoto sorbentu byla $7,46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Návratnost sorpce činila 98 ± 3 % a prekoncentrační faktor 120 [100]. Dalším, kdo použil chelatační činidlo a extrahoval kovy ve formě jejich komplexů na sorbentu, byl Uzun a kol. K tomuto účelu použili diethyldithiokarbamat. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 5,0-7,0. Bylo dosaženo návratnosti sorpce 95 % a prekoncentračního faktoru 150 [101].

12.2.3. XAD-7

Tharanitharan a kol. použili pro prekoncentraci Ni^{2+} Amberlit XAD-7. K retenci iontů dochází v přítomnosti aniontového tenzidu dioktylsulfojantaranu sodného a chelatačního činidla EDTA. Optimální pH je v rozmezí 4,0-7,0. Návratnost sorpce byla kolem 96 % [102].

12.2.4. XAD-16

Tetraboritan sodný byl použit pro modifikaci sorbentu XAD-16. Optimální hodnoty pH pro sorpci byly v rozmezí 8,0-10,0. Hodnota prekoncentračního faktoru byla rovna 300 s návratností sorpce 100 ± 1 % [81]. Soylak a kol. použili jako chelatační činidlo diethyldithiokarbamat sodný. Rozsah optimálních hodnot pH sorpce byl 3,0-6,0. Prekoncentrační faktor byl 75 s návratností sorpce 96 %. Metoda byla aplikována na reálné vzorky mořské vody [82]. Kyselina galová byla použita jako modifikační činidlo pro prekoncentraci kovů z reálných vzorků vod. Optimální rozmezí hodnot pH sorpce bylo v rozpětí 6,0-7,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $250 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 300 s návratností sorpce 97 ± 3 % [83]. Dalším použitým modifikačním činidlem je xylenolová oranž (tetrasodná sůl 3,3'-Bis(*N,N*-bis(karboxymethyl)aminomethyl)-*o*-kresolsulfonftaleinu). Optimální rozsah hodnot pH pro sorpci byl 7,0-8,0. Hodnota prekoncentračního faktoru činila 15 s návratností sorpce 98 % [84]. Venkatesh a kol. použili pro modifikaci sorbentu 4-[[2-(2-hydroxyfenyl)imino]methyl]-1,2-benzendiol. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 5,5-7,5. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $225 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 300 s návratností sorpce 96 %. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [85]. Kvercetin (3,3',4',5,6-pentahydroxyflavon) byl použit pro modifikaci XAD-16. Rozsah optimálních hodnot pH sorpce byl 4,0-6,0. Sorpční kapacita sorbentu činila $320 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentrační faktor 400 s návratností sorpce 99 % [86]. Amberlit XAD-16 byl modifikován 1,3-dimethyl-3-aminopropan-1-olem. Optimální rozmezí pH bylo 8,0-8,5. Sorpční kapacita sorbentu byla $0,55 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Prekoncentrační faktor měl hodnotu 300 a návratnost sorpce činila 100 % [103]. Další modifikační činidlo použili Ghaedi a kol., a to calix[4]resorcinaren. Sorpční kapacita sorbentu pro Ni^{2+} byla $61,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH 6, návratnost sorpce byla 100 ± 1 % a prekoncentrační faktor 208 [104]. 2-(2-Thiazolylazo)-*p*-kresol byl použit jako modifikační činidlo pro separaci a prekoncentraci kovů. Sorpční kapacita sorbentu pro Ni^{2+} byla $0,13 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, přičemž bylo dosaženo návratnosti sorpce 88 % [105]. Maheswari a kol. použili k modifikaci 1,2-difenylethanolamin. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 7,0-8,0. Sorpční kapacita měla hodnotu $0,80 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentrační faktor 600, přičemž návratnost sorpce byla 100 % [106].

12.2.5. XAD-1180

Kyselina thiosalicylová byla použita pro modifikaci sorbentu XAD-1180. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $305 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 8,5. Prekoncentrační faktor byl 15 s návratností sorpce 100 %. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod a CRM [87]. Dále byla zkoumána sorpce na samotný sorbent XAD-1180 bez použití jakéhokoli činidla. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci Ni bylo v rozpětí 8,5-10,0. Hodnota prekoncentračního faktoru byla rovna 20 s návratností sorpce 92-100 % [88]. Calmagite (hydroxymethylazonaftolsulfonová kyselina) byl použit jako modifikační činidlo na sorbentu XAD-1180 pro prekoncentraci a separaci kovů ze vzorků mořské vody. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 8,0-9,0. Návratnost sorpce činila 100 ± 2 %. Hodnota prekoncentračního faktoru byla 375 [107]. Tentýž autor opět použil jako modifikační činidlo calmagite pro prekoncentraci kovů z moči a z koncentrátu pro dialýzu. Ostatní parametry, jako je pH sorpce, prekoncentrační faktor a návratnost sorpce, jsou totožné [108].

12.2.6. XAD-2000

Diethyldithiokarbamat byl použit jako modifikační činidlo pro sorbent XAD-2000. Rozsah optimálních hodnot pH sorpce byl 7,0-9,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $3,80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 100 s návratností sorpce 103 ± 3 %. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod a CRM [89].

12.2.7. XAD-2010

Pro modifikaci sorbentu XAD-2010 byl použit 8-hydroxychinolin. Optimální rozmezí hodnot pH sorpce bylo 6,0-12,0. Hodnota prekoncentračního faktoru byla rovna 100 s návratností sorpce 95 ± 2 %. Metoda byla aplikována na CRM [90].

12.2.8. AMBERLYST 36

Tento sorbent byl použit pro prekoncentraci Ni^{2+} ze vzorků potravin a vzorků vod. Sorpční kapacita sorbentu pro Ni^{2+} byla $143 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Hodnota prekoncentračního faktoru byla 100 [109].

13. Prekoncentrace kadmia

Pro rychlejší orientaci jsou všechny poznatky týkající se kadmia shrnuty v tabulce č. 52 v Příloze č. 1 této disertační práce na stranách č. 177-180.

13.1. Silikagely

Tzvetkova a kol. použili pro modifikaci sorbentu 5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol. Sorpční kapacita sorbentu byla $1,09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH 5,0 [41]. Dalším použitým modifikačním činidlem byl 8-hydroxychinolin. Rozsah optimálních hodnot pH sorpce byl 4,0-7,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $92 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 150 s návratností sorpce 97 ± 1 %. Metoda byla aplikována na reálné vzorky říčních vod [42]. Jako modifikační činidlo byl použit 5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol. Stejně jako v prvním případě

byla optimální hodnota pH sorpce rovna 5,0. Hodnota sorpční kapacity sorbentu byla $0,35 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, přičemž návratnost sorpce byla $98\pm 3 \%$ [44]. *N*-(3-propyl)-*O*-fenyldiamin byl použit jako modifikační činidlo pro prekoncentraci kovů z reálných vzorků vod. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 7,0-8,0. Sorpční kapacita sorbentu byla v rozmezí $350\text{--}450 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ a hodnota prekoncentračního faktoru 100 [45]. Tentýž autor použil pro modifikaci Silikagelu 5-formyl-3-(1'-karboxyfenylazo)salicylovou kyselinu. Rozsah optimálních hodnot pH byl 7,0-8,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu v rozmezí $320\text{--}430 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ a hodnota prekoncentračního faktoru byla rovna 100. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [46]. Madrakian a kol. použili pro modifikaci 2,4,6-trimorfolino-1,2,5-triazin. Optimální rozmezí hodnot pH sorpce bylo 4,0-6,0. Sorpční kapacita takto modifikovaného sorbentu byla $590 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentrační faktor roven 50 s návratností sorpce 100% [47]. 1,10-Fenanthrolin byl použit pro modifikaci Silikagelu. Rozsah optimálních hodnot pH sorpce byl 6,0-8,0. Touto metodou bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 100 s návratností sorpce $99\pm 2 \%$. Metoda byla ověřena pomocí CRM [49]. Acid orange 7 (sodná sůl kyseliny 4-(2-hydroxy-1-naftylazo)benzensulfonové) byla použita jako modifikační činidlo pro prekoncentraci kovů. Sorpční kapacita sorbentu byla $10,1 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH 9,0 [50]. Soliman použil pro modifikaci dvě činidla. V prvním případě to byl ninhydrin a sorpční kapacita tohoto sorbentu byla $0,204 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 4,0. V druhém případě byl použit isatin, sorpční kapacita takto modifikovaného sorbentu byla $0,222 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH 4,9 [51]. Dále byla pro modifikaci použita 4-(8-hydroxy-5-chinolylazo)naftalensulfonová kyselina. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 4,0-7,0. Hodnota sorpční kapacity sorbentu činila $88,2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 50 s návratností sorpce $> 95 \%$ [92]. Dalším použitým modifikačním činidlem byl 2,3-dihydroxybenzaldehyd. Optimální rozmezí hodnot pH sorpce bylo 6,0-7,0. Dosažená sorpční kapacita sorbentu činila $0,070 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentrační faktor metody 6,25 s návratností sorpce 95% . Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod a CRM [93]. Tetracyklin byl použit jako modifikační činidlo Silikagelu pro prekoncentraci stopových prvků z reálných vzorků vod. Rozsah optimálních hodnot pH byl 6,6-7,8, přičemž návratnost sorpce činila 99% [94]. Silikagel modifikovaný cationem (4-nitrodiazoaminoazobenzenem) byl použit pro prekoncentraci Cd^{2+} z vodných vzorků. Rozsah optimálního pH byl 7,4-9,0. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 500, metoda byla aplikována i na CRM [111]. Dalším použitým modifikačním činidlem je diethyldithiokarbamat sodný. Optimální hodnota pH je > 3 . Sorpční kapacita sorbentu byla $3,5 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, přičemž návratnost sorpce byla 96% [112]. Ince a kol. modifikovali Silikagel 3-aminopropyltriethoxysilanem. Optimální hodnota pH byla $\geq 6,5$. Prekoncentrační faktor byl 40 a návratnost sorpce v rozmezí $87\text{--}95 \%$ [113]. Purpald (4-amino-3-hydrazino-5-merkapt-1,2,4-triazol) byl použit k modifikaci Silikagelu a ten následně využit k prekoncentraci kovů z vodných vzorků a jejich následnou analýzou ICP-OES. Optimální hodnota pH pro sorpci byla 5,0. Sorpční kapacita sorbentu činila $0,450 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Bylo dosaženo návratnosti sorpce $98\pm 4 \%$ a prekoncentračního faktoru 500 [114]. Osman a kol. modifikovali Silikagel použitím v prvním případě amino-derivátů a následně 2-hydroxynaftaldehydem. Optimální hodnota pH byla v rozmezí 4,0-6,0. Sorpční kapacita sorbentu $140 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ a návratnost sorpce $94\pm 5 \%$. V druhém případě byl Silikagel modifikován chloro-deriváty a následně opět 2-hydroxynaftaldehydem. Optimální hodnota pH byla 4,0. Sorpční kapacita byla $220 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ a návratnost sorpce $94\pm 6 \%$ [115]. Tentýž autor použil k modifikaci 4-amoniantipyren opět dvěma způsoby. V první řadě jako N,N-donor, kdy

optimální hodnota pH byla 6,7 a sorpční kapacita sorbentu činila $0,120 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Bylo dosaženo návratnosti sorpce $99\pm 6 \%$. V druhém případě jako N,O-donor, kde byla optimální hodnota pH 4,0 a sorpční kapacita $0,220 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, při návratnosti sorpce $97\pm 4 \%$ [116]. 4-Amino-3-hydroxy-2-(2-chlorobenzen)-azo-1-naftalensulfonová kyselina byla použita jako další modifikační činidlo. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 5,0-6,0. Sorpční kapacita činila $0,373 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Bylo dosaženo návratnosti sorpce $94\pm 4 \%$ a prekoncentračního faktoru 500 [117]. Liu a kol. použili pro prekoncentraci kovů Silikagel modifikovaný oxidem titaničitým. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 8,0-9,0. Sorpční kapacita sorbentu byla $2,93 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Návratnost sorpce byla 102 % a prekoncentrační faktor 50. Metoda byla aplikována na povrchové vody a CRM [118]. Dalším modifikačním činidlem je ofloxacin. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 4,0-7,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity $39,17 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 100, přičemž návratnost sorpce byla $> 95 \%$ [119]. 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát byl také použit jako modifikační činidlo. Rozsah optimálních hodnot pH byl 9,0-12,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $13,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 75, přičemž návratnost sorpce byla v rozmezí 95-103 % [120]. Posledním použitým modifikačním činidlem na Silikagelu byla směs Aliquat 336 a methylthymolové modři. Hodnota sorpční kapacity sorbentu činila $6,2 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 9,0 [128]. Zolfonoun a kol. použili k modifikaci Silikagelu-C18 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoovou) kyselinu. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod. Rozsah optimálních hodnot pH byl 7,0-8,0. Bylo dosaženo návratnosti sorpce v rozmezí 96-99 % a prekoncentračního faktoru 150 [121]. Dalším modifikačním činidlem použitým na Silikagelu-C18 byl 1-(2-thiazolylazo)-2-naftol. Hodnota prekoncentračního faktoru byla rovna 6 při optimální hodnotě pH sorpce 6,5 s návratností sorpce 99 %. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [56].

13.2. Amberlity XAD

13.2.1. XAD-2

Jambor a kol. použili pro modifikaci sorbentu dvě činidla, v prvním případě 8-hydroxychinolin. Návratnost sorpce byla $65\pm 10 \%$ při optimální hodnotě pH sorpce 10,0. Druhým použitým činidlem byl diethyldithiokarbamát, návratnost sorpce takto modifikovaného sorbentu byla $26\pm 14 \%$. Obě metody byly aplikovány na reálné vzorky vod [33]. Dalším použitým činidlem pro prekoncentraci Cd^{2+} byl pyrokatechol. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 6,0-8,5. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $35,7 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 16 [57]. Totéž modifikační činidlo bylo použito pro online prekoncentraci kovů. Sorpční kapacita sorbentu byla $30,7 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 9,2. Hodnota prekoncentračního faktoru byla 22 [58]. Totéž modifikační činidlo použili i Tewari a kol. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpce byl 4,0-5,0. Hodnota sorpční kapacity sorbentu činila $40,9 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 200 s návratností sorpce $98\pm 1 \%$. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [60]. Dalším modifikačním činidlem použitým pro modifikaci sorbentu byla kyselina thiosalicylová. Optimální rozpětí hodnot pH pro sorpci bylo 4,0-4,5. Sorpční kapacity sorbentu pro Cd^{2+} byla $197,5 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentrační faktor 200 s návratností sorpce $97\pm 2 \%$ [61]. Chinalizarin byl použit pro modifikaci sorbentu XAD-2 pro prekoncentraci stopových prvků z reálných vzorků vod. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 5,5-7,0. Dosažená sorpční kapacita sorbentu

měla hodnotu $1,70 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, hodnota prekoncentračního faktoru byla rovna 50 s návratností sorpce $98 \pm 2 \%$ [62]. Guo a kol. použili pro modifikaci sorbentu 2-(methylthio)anilin. Použitelné hodnoty pH byly v rozmezí 5,0-8,0. Sorpční kapacita sorbentu byla $210,6 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentrační faktor byl 300 s návratností sorpce 98% [63]. Dalším použitým modifikačním činidlem byl 5-palmitoyl-8-hydroxychinolin. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 5,5-8,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $27 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 50 s návratností sorpce $97 \pm 4 \%$. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [64]. 2,4-Dinitrofenyldiazoaminoazobenzen byl použit pro modifikaci sorbentu XAD-2 pro prekoncentraci kovů z reálných vzorků vod. Optimální rozmezí hodnot pH sorpce bylo 7,0-11,0. Prekoncentrační faktor byl roven 100, přičemž návratnost sorpce byla $97 \pm 1 \%$ [65]. Liu a kol. použili jako modifikační činidlo 2,2'-dithiobisanilin pro prekoncentraci Cd^{2+} ze vzorků vod a sedimentů. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 6,0-9,0. Hodnota sorpční kapacity sorbentu činila $360 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 200 s návratností sorpce 96% [66]. Kyselina chromotropová byla použita jako další modifikační činidlo na sorbentu XAD-2. Optimální rozmezí hodnot pH sorpce bylo 5,0-6,0. Dosažená hodnota sorpční kapacity sorbentu činila $9,35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního sorbentu 100 s návratností sorpce $98 \pm 3 \%$. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [67]. 2-Hydroxy-acetofenon-3-thiosemikarbazon byl použit k modifikaci sorbentu. Sorpční kapacita sorbentu byla $3,7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 5,0. Metoda byla aplikována na vzorcích zeleniny [96]. Lemos a kol. použili pro prekoncentraci kadmia a mědi, sorbent XAD-2 modifikovaný 2-aminothiofenolem. Jedná se o online systém, kdy doba prekoncentračního času byla 60 s. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 8,0-9,2. Sorpční kapacita sorbentu byla $3,7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, prekoncentrační faktor měl hodnotu 28 a bylo dosaženo návratností v mezích 94-107 % [122].

13.2.2. XAD-4

Kyselina rubeanová byla použita pro modifikaci sorbentu XAD-4 pro prekoncentraci stopových prvků z reálných vzorků vod. Bylo dosaženo hodnoty prekoncentračního faktoru až 500 při optimální hodnotě pH sorpce 4,0 s návratností sorpce $90 \pm 2 \%$ [69]. Elci a kol. použili pro prekoncentraci dvě chelatační činidla, v prvním případě byl použit amonium pyrolidindithiokarbamat. Prekoncentrační faktor byl roven 400 při optimální hodnotě pH sorpce 6,0 a návratnosti sorpce $> 95 \%$. V druhém případě byl použit 8-hydroxychinolin, optimální hodnota pH byla 8,0. Prekoncentrační faktor měl hodnotu 400 s návratností sorpce $> 95 \%$. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [71]. Dalším použitým modifikačním činidlem byla kyselina o-aminobenzoová. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 4,0-6,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $0,084 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 400, přičemž návratnost sorpce činila 100% [73]. Dále byl jako modifikační činidlo použit 2-acetylmerkaptofenyldiazoaminoazobenzen. Optimální rozpětí hodnot pH pro sorpci bylo 7,0-10,0. Sorpční kapacita sorbentu pro Cd^{2+} byla $180 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentrační faktor 80 při návratnosti sorpce 102% [75]. 2,3-dihydroxynaftalen byl použit pro modifikaci sorbentu pro prekoncentraci stopových prvků z reálných vzorků vod. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 6,0-8,0. Dosažená hodnota sorpční kapacity sorbentu činila $87,7 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a hodnota prekoncentračního faktoru byla 10 s návratností sorpce $97 \pm 3 \%$ [76]. Tuzen a kol. použili pro modifikaci sorbentu 1-(2-pyridylazo)2-naftol. Použitelná hodnota pH pro sorpci byla v rozmezí 8,5-10,0. Prekoncentrační faktor byl roven 200, přičemž návratnost sorpce

činila 96 ± 3 % [99]. Dalším modifikačním činidlem byl amonium pyrolidindithiokarbamat. Rozsah optimálních hodnot pH byl 4,0-7,0. Sorpční kapacita sorbentu byla rovna $9,47 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentrační faktor 180 při návratnosti sorpce 99 ± 3 % [100]. Diethyldithiokarbamat byl použit jako modifikační činidlo pro XAD-4 pro prekoncentraci stopových prvků. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 5,0-7,0. Hodnota prekoncentračního faktoru činila 150 s návratností sorpce 97 % [101]. Amberlit XAD-4 byl modifikován 3,4-dihydroxybenzoovou kyselinou. Opět se jedná o online systém, kdy prekoncentrační čas měl hodnotu 60 s. Optimální hodnota pH byla 7,0. Prekoncentrační faktor byl 102, návratnost sorpce činila 92-107 % [123].

13.2.3. XAD-16

Tetraboritan sodný byl použit pro modifikaci sorbentu pro prekoncentraci stopových prvků z reálných vzorků vod. Rozsah optimálních hodnot pro sorpci byl 8,0-10,0. Maximální dosažená hodnota návratnosti sorpce činila 99 ± 1 % [81]. Dalším použitým modifikačním činidlem byl diethyldithiokarbamat sodný. Optimální rozmezí hodnot pH sorpce bylo 3,0-6,0. Hodnota prekoncentračního faktoru byla rovna 75 s návratností sorpce 95 %. Metoda byla aplikována na vzorky mořské vody [82]. Xylenolovou oranž (tetrasodná sůl 3,3'-Bis(*N,N*-bis(karboxymethyl)aminomethyl)-*o*-kresolsulfonftaleinu) použili jako modifikační činidlo Soylak a kol. Použitelné rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 7,0-8,0. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 15 při návratnosti sorpce 96 % [84]. Dále byl jako modifikační činidlo použit 4-[[[(2-hydroxyfenyl)imino]methyl]-1,2-benzendiol. Rozsah optimálních hodnot pH sorpce byl 6,0-8,0. Sorpční kapacita sorbentu činila $56 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentrační faktor 150, s návratností sorpce 97 % [85]. Calix[4]resorcinaren byl použit jako modifikační činidlo pro XAD-16 pro prekoncentraci kovů ze vzorků životního prostředí. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $62,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 6,0. Prekoncentrační faktor měl hodnotu 208, přičemž návratnost sorpce činila 97 ± 1 % [104]. Dále byl použit pro modifikaci sorbentu 2-(2-thiazolylazo)-*p*-kresol. Sorpční kapacita sorbentu pro Cd^{2+} byla $0,07 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ při návratnosti sorpce 90 %. Metoda byla aplikována na vzorky mořské vody [105]. Maheswari a kol. modifikovali XAD-16 1,2-difenylethanolaminem. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 6,5-7,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $0,74 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 500 při návratnosti sorpce 100 %. Metoda byla aplikována na vzorky zeleniny, vitamínové tablety a vzorky vod [106]. K modifikaci Amberlitu XAD-16 byl použit bis-(2,3,4-trihydroxybenzyl)ethylendiamin. Sorpční kapacita sorbentu byla $0,78 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ a návratnost sorpce 99 % při optimální hodnotě pH sorpce 6,5. Prekoncentrační faktor byl 450 [124]. Dalším použitým modifikačním činidlem byl oxyaceton acetamid. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 6,0-7,0. Sorpční kapacita tohoto sorbentu byla pro Cd^{2+} $0,768 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Bylo dosaženo návratnosti sorpce 99 % a prekoncentračního faktoru 400 [125].

13.2.4. XAD-1180

Sorbent XAD-1180 byl modifikován kyselinou thiosalicylovou. Sorpční kapacita sorbentu činila $143 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 8,5. Hodnota prekoncentračního faktoru byla rovna 18 při návratnosti sorpce 95 ± 1 % [87]. Tokalioglu a kol. prekoncentrovali kovy na sorbentu XAD-1180 z kyselých roztoků. Metodu aplikovali na vzorky zinkových rud. Dosáhli

prekoncentračního faktoru 40, přičemž návratnost sorpce byla 99 % u reálných vzorků pak s odchylkou 10 % [126].

13.2.5. XAD-2000

Diethyldithiokarbamat byl použit pro modifikaci sorbentu XAD-2000 pro prekoncentraci stopových prvků. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 7,0-9,0. Hodnota sorpční kapacity sorbentu byla rovna $4,41 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a hodnota prekoncentračního faktoru 100 s návratností sorpce $96\pm 3 \%$. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod a CRM [89].

13.2.6. XAD-2010

Gundogdu a kol. modifikovali sorbent XAD-2010 8-hydroxychinolinem. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 6,0-12,0. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 100 při návratnosti sorpce $96\pm 2 \%$ [90].

13.2.7. Amberlit IRC-718

Mala a kol. použili pro prekoncentraci kovů sorbent amberlit IRC-718. Rozsah optimálních hodnot pH byl 8,5-9,0. Sorpční kapacita sorbentu byla $1,06 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a hodnota prekoncentračního faktoru byla 10 [127].

14. Prekoncentrace olova

Pro rychlejší orientaci jsou všechny poznatky týkající se olova shrnuty v tabulce č. 54 v Příloze č. 1 této disertační práce na stranách č. 183-186.

14.1. Silikagely

K modifikaci sorbentu byl použit 3-aminopropyltriethoxysilan. Bylo dosaženo hodnoty prekoncentračního faktoru 40 při optimální hodnotě pH 8,0 a při návratnosti sorpce $\geq 95 \%$. Metoda byla aplikována na vzorky mořské vody [23]. Dalším modifikačním činidlem je 3-merkaptopropyltrimethoxysilan. U takto upraveného sorbentu byla hodnota prekoncentračního faktoru rovna 40 při optimální hodnotě pH sorpce 7, s návratností sorpce $\geq 90 \%$ [24]. Dále byl jako modifikační činidlo použit 5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol. Sorpční kapacita sorbentu byla $1,54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 5,0 [41]. 8-Hydroxychinolin byl použit pro modifikaci Silikagelu pro prekoncentraci stopových prvků z reálných vzorků povrchových vod. Rozsah optimálních hodnot pH sorpce byl 4,5-7,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity $158 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 250 s návratností sorpce $99\pm 2 \%$ [42]. 5-Amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol použili pro modifikaci sorbentu Padilha a kol. Sorpční kapacita sorbentu měla hodnotu $0,13 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 5,0, při návratnosti sorpce $99\pm 3 \%$ [44]. Silikagel modifikovaný *N*-(3-propyl)-*O*-fenyldiaminem byl použit pro prekoncentraci kovů z reálných vzorků vod. Rozsah optimální hodnot pH pro sorpci byl 7,0-8,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu v rozmezí $350\text{-}450 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 100 [45]. 5-Formyl-3-(1'karboxyfenylazo)-salicylová kyselina byla použita pro modifikaci Silikagelu. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 7,0-8,0. Sorpční kapacita byla v rozmezí hodnot $320\text{-}430 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Hodnota

prekoncentračního faktoru byla rovna 100. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [46]. Dalším použitým modifikačním činidlem je 1,10-fenanthrolin. Použitelné hodnoty pH pro sorpci byly v rozmezí 6,0-8,0. Prekoncentrační faktor byl 100 při návratnosti sorpce 78 ± 2 % [49]. Acid orange 7 (sodná sůl kyseliny 4-(2-hydroxy-1-naftylazo)-benzensulfonové) byla použita pro modifikaci Silikagelu a následnou prekoncentraci stopových prvků. Sorpční kapacita sorbentu byla $4,8 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 9,0 [50]. Soliman použil pro modifikaci sorbentu dvě činidla. V prvním případě ninhydrin, kde hodnota sorpční kapacity sorbentu byla $0,148 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 5,40. Druhým použitým činidlem byl isatin, kde sorpční kapacita sorbentu činila $0,130 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH 5,40 [51]. 2,3-Dihydroxybenzaldehyd byl použit jako další modifikační činidlo pro Silikagel. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 6,0-7,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $0,040 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 25 při návratnosti sorpce 99 %. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod a CRM [93]. Dalším použitým modifikačním činidlem byl 3-aminopropyltriethoxysilan. Optimální hodnota pH pro sorpci byla $\geq 5,0$. Prekoncentrační faktor metody byl 5 při návratnosti sorpce 98 ± 3 %. Metoda byla aplikována na vzorky mořské vody [110]. Dále byl jako modifikační činidlo použit cation (4-nitrodiazoaminoazobenzen). Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 8,0-9,0. V tomto případě bylo dosaženo prekoncentračního faktoru až 1000, aplikace byla provedena na vzorky vod a CRM [111]. Diethyldithiokarbamat sodný byl použit pro modifikaci Silikagelu pro prekoncentraci Pb^{2+} ze synteticky připravených vzorků vod. Použitelné hodnoty pH byly > 3 . Hodnota sorpční kapacity sorbentu byla rovna $95 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ při návratnosti sorpce 87 % [112]. Purpald (4-amino-3-hydrazino-5-merkapt-1,2,4-triazol) byl použit k modifikaci sorbentu pro prekoncentraci kovů ze vzorků vod. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $0,090 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 6,0. Prekoncentrační faktor byl roven 500 při návratnosti sorpce 96 ± 5 % [114]. Osman a kol. použili pro modifikaci 2-hydroxynaftaldehyd na dvou sorbentech. V prvním případě je to Silikagel s amino skupinami, optimální rozmezí pH hodnot pro sorpci bylo 5,0-6,0, sorpční kapacita sorbentu byla $60 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ při návratnosti sorpce 95 ± 5 %. V druhém případě byl použit Silikagel s chloro skupinami, sorpční kapacity tohoto sorbentu byla $70 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 5,0 a návratnosti sorpce 93 ± 5 %. Obě metody byly aplikovány na vzorky reálných vod [115]. Dalším použitým činidlem je 4-aminoantipyren (N,N-donor), kde sorpční kapacita sorbentu byla $0,060 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH 6,7 a při návratnosti sorpce 97 ± 5 %. Dále bylo použito totéž činidlo 4-aminoantipyren (N,O-donor) ale s rozdílnou vazbou činidla na sorbent. V tomto případě byla sorpční kapacita sorbentu $0,090 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 5,0 a při návratnosti sorpce 95 ± 4 %. Obě metody byly aplikovány na pitné vody [116]. 4-Amino-3-hydroxy-2-(2-chlorobenzen)-azo-1-naftalensulfonová kyselina byla použita pro modifikaci Silikagelu pro prekoncentraci kovů ze vzorků mořské vody. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 4,0-5,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $0,350 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 500 s návratností sorpce 95 ± 5 % [117]. Dalším použitým modifikačním činidlem byl ofloxacin, optimální rozmezí hodnot pH bylo v rozpětí 4,0-7,0. Hodnota sorpční kapacity sorbentu činila $48,69 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 100 při návratnosti sorpce > 95 % [119]. Silikagel byl modifikovaný směsí Aliquatu 336 a methylthymolovou modří. Optimální hodnota pH byla 9,0, přičemž sorpční kapacita sorbentu činila $9,4 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ [128]. He a kol. modifikovali Silikagel *p*-toluensulfonylamidem. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 4,0-7,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity $33,2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$

a prekoncentračního faktoru 200, přičemž návratnost sorpce dosahovala 96-102 %. Dále použili k modifikaci nanomerního Silikagelu totéž činidlo, tento sorbent se vyznačoval výraznou selektivitou vůči Pb^{2+} . Sorpční kapacita tohoto sorbentu byla $19 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ při hodnotě pH 4,0, ostatní parametry sorpce zůstaly stejné [129]. Tentýž kolektiv modifikoval Silikagel dalším modifikačním činidlem 4-(2-aminoethylamino)-*N*-(2-(2-aminoethylamino)ethyl)butan-amidem. Rozsah optimálních hodnot pH byl 4,0-7,0. Sorpční kapacita byla $9,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentrační faktor 50. Opět byl použit i nanomerní Silikagel se stejným modifikačním činidlem. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 2,0-7,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity $22,3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 75, přičemž návratnost sorpce činila 95-104 % [130]. Baysal a kol. použili pro modifikace nanočástice stříbra a činidlo amonium pyrolidindithiokarbamát. Optimální hodnota pH byla $\geq 7,0$. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 50, návratnost sorpce činila 98 % [131]. Kyselina thiosalicylová byla použita jako modifikační činidlo. Optimální hodnota pH byla 6,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity v rozmezí $64-70 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 150, přičemž návratnost sorpce byla 94-101 %. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [132]. Ti samí autoři použili také jako modifikační činidlo 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol. Optimální hodnota pH byla opět 6,0. Sorpční kapacita byla v rozmezí $48,2-49,5 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, návratnost sorpce byla 93 % [133]. Dalším použitým modifikačním činidlem na nanomerním Silikagelu byl *p*-dimethylaminobenzaldehyd. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 4,0-7,0. Sorpční kapacita sorbentu byla $6,02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, prekoncentrační faktor byl 37,5. Bylo dosaženo návratnosti sorpce 99-100 % [134]. Xylenolová oranž (tetrasodná sůl 3,3'-Bis(*N,N*-bis(karboxymethyl)amino-methyl)-*o*-kresolsulfonftaleinu) byla také použita k modifikaci Silikagelu. Rozsah optimálních hodnot pH byl 4,5-5,5. Sorpční kapacita tohoto sorbentu byla $1,2 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. Metoda byla aplikována na vzorky potravin a přírodních vod [135]. Pro prekoncentraci Pb^{2+} byl Silikagel modifikován fosforečnanem zirkoničným. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 4,0-5,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $96,5 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 30, přičemž návratnost sorpce byla 106-113 % [136]. Fan a kol. použili k modifikaci alizarinovou violet (sodná sůl kyseliny 4-hydroxy-3-((2-hydroxy-1-naftalen-yl)azo)benzensulfonové) pro prekoncentraci olova ze vzorků životního prostředí. Optimální hodnota pH byla 6,0. Sorpční kapacita tohoto sorbentu byla $3,45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, hodnota prekoncentračního faktoru byla 500, přičemž návratnost sorpce byla v rozpětí 99-101 % [137]. Dalším použitým činidlem je oxid niobičný. Rozsah optimálních hodnot pH byl 5,0-9,0. Bylo dosaženo návratnosti sorpce v rozpětí 90-104 %. V tomto případě se jedná o online systém. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [138]. Kaur a kol. použili k modifikaci resacetofenon. Optimální hodnoty pH byly v rozmezí 7,0-10,0. Sorpční kapacita sorbentu činila $167,27 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a hodnota prekoncentračního faktoru 60. Návratnost sorpce byla v rozpětí 96-98 % [139]. Modifikace byla provedena zakotvením dipyridylových jednotek na nanomerním Silikagelu. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 6,0-9,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $151 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 300, přičemž návratnost sorpce byla 97-103 % [140]. Maltez a kol. použili jako modifikační činidlo *O,O*-diethyldithiofosfát. Jako sorbent použili komerčně vyráběný Silikagel-C18 a Silikagel-C18, který si sami připravili. Bylo dosaženo prekoncentračních faktorů 129 a 125. Návratnost sorpce byla v prvním případě $104 \pm 2 \%$ a ve druhém $99 \pm 1 \%$. V tomto případě se jedná o online systém, metoda byla aplikována na reálné vzorky vod a CRM [141]. Dalším, kdo použil Silikagel-C18, byli Lima kol. Ti použili jako modifikační činidlo diethyldithiokarbamát, taktéž se jedná o online systém. Hodnota

prekoncentračního faktoru činila 189 při optimálním pH 4,6 [142]. 5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoová) kyselina byla rovněž použita pro modifikaci Silikagelu-C18. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 7,0-8,0. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 200, přičemž návratnost sorpce byla v rozmezí 99-101 % [121]. Dále byl jako modifikační činidlo použit 1-(2-thiazolylazo)-2-naftol pro prekoncentraci kovů z reálných vzorků vod. Hodnota prekoncentračního faktoru byla rovna 7 při optimální hodnotě pH sorpce 6,5 při návratnosti sorpce 92 % [56].

14.2. Amberlity XAD

K modifikaci sorbentu na bázi styren-divinylbenzenu byl použit dithiokarbamát. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 4,0-5,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $23 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, přičemž návratnost sorpce činila 99 %. Prekoncentrační faktor měl hodnotu 10 [143].

14.2.1. XAD-2

Jambor a kol. použili k modifikaci sorbentu XAD-2 dvě činidla. V prvním případě to byl 8-hydroxychinolin. Návratnost sorpce byla 94 ± 20 % při optimální hodnotě pH sorpce 10,0. V druhém případě použili diethyldithiokarbamát, v tomto případě bylo dosaženo návratnosti sorpce 94 ± 7 % při hodnotě pH sorpce 8,0. Obě metody byly aplikovány na reálné vzorky vod [33]. Chinalizarin byl použit jako další modifikační činidlo pro prekoncentraci kovů z reálných vzorků vod. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 5,5-6,5. Hodnota sorpční kapacity činila $5,28 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 50 při návratnosti sorpce 91 ± 6 % [62]. Dalším činidlem použitým k modifikaci XAD-2 byl 5-palmitoyl-8-hydroxychinolin. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 5,0-8,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu pro Pb^{2+} $24 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 50 s návratností sorpce 97 ± 4 %. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [64]. Brajter a kol. použili k modifikaci amberlitu XAD-2 pyrokatecholovou violet' (3,3',4-trihydroxyfuchson-2-sulfonová kyselina). Optimální rozpětí hodnot pH bylo 6,5-8,5. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru až 500 [144]. Kyselina salicylová byla použita jako modifikační činidlo na XAD-2 pro prekoncentraci olova a zinku. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 4,0-6,0. Sorpční kapacita sorbentu byla $461 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, hodnota prekoncentračního faktoru činila 140, přičemž návratnost sorpce byl 100 ± 3 % [145]. 2-(2'-Benzothiazolylazo)-*p*-kresol byl použit k modifikaci XAD-2 v online systému. Optimální rozpětí hodnot pH bylo 7,0-7,5. Hodnota prekoncentračního faktoru činila 19. Návratnost sorpce byla v rozmezí 93-107 %. Metoda byla aplikována na různé vzorky přírodních vod [146].

14.2.2. XAD-4

1-(2-Pyridylazo)-2-naftol byl použit k modifikaci sorbentu XAD-4. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 8,0-9,2. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $76 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 300 [68]. Elci a kol. použili dvě chelatační činidla pro prekoncentraci kovů z reálných vzorků vod. V prvním případě to byl 8-hydroxychinolin, kde hodnota prekoncentračního faktoru byla rovna 400 při optimální hodnotě pH sorpce 8,0 a s návratností sorpce > 95 %. Druhým použitým činidlem byl amonium pyrolidindithiokarbamát, kde optimální hodnota pH sorpce byla 6,0, taktéž dosažená hodnota

prekoncentračního faktoru byla 400 s návratností sorpce > 95 % [71]. Dále byla k modifikaci sorbentu použita *o*-aminobenzoová kyselina, rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 4,0-6,0. Sorpční kapacita sorbentu byla 0,060 mmol·g⁻¹ a prekoncentračního faktoru 400 při návratnosti sorpce 103 %. Metoda byla ověřena na CRM [73]. 1-(2-Pyridylazo)2-naftol byl opět použit k modifikaci tohoto XAD sorbentu. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 8,5-10,0. Prekoncentrační faktor byl roven 200 při návratnosti sorpce 95±2 %. Metoda byla aplikována na vzorky vod a sedimentů [99]. Ramesh a kol. použili k modifikaci dvě činidla. Prvním byl amonium pyrolidindithiokarbamát, kde byl zjištěn optimální rozsah pH pro sorpci 4,0-7,0. Sorpční kapacita o hodnotě 10,25 mg·g⁻¹, prekoncentrační faktor roven 160 při návratnosti sorpce 99±3 %. Jako druhé činidlo byl použit piperidin dithiokarbamát, kde bylo optimální rozpětí hodnot pH pro sorpci 4,0-7,0. Dosažená hodnota sorpční kapacity sorbentu byla 9,86 mg·g⁻¹ a prekoncentračního faktoru 150 s návratností sorpce 99±3 %. Obě metody byly aplikovány na reálné vzorky vod [100]. Dále byl použit k modifikaci sorbentu diethyldithiokarbamát, použitelný rozsah hodnot pH pro sorpci byl 5,0-7,0. Prekoncentrační faktor měl hodnotu 150 při návratnosti sorpce 104 % [101]. Modifikační činidlo použité na sorbentu XAD-4 bylo 1-(2-pyridylazo)-2-naftol, v tomto případě se jedná o online systém. Rozsah optimálních hodnot pH byl 7,8-8,3. Sorpční kapacita sorbentu činila 0,96 μmol·g⁻¹ a prekoncentrační faktor 12000. Metoda byla aplikována na vzorky reálných mořských vod. Návratnost sorpce byla v rozmezí 98-101 % [147].

14.2.3. XAD-16

Tetraboritan sodný byl použit k modifikaci sorbentu XAD-16 pro prekoncentraci kovů ze vzorků vod. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 8,0-10,0. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 300 s návratností sorpce 98±4 % [81]. Diethyldithiokarbamát sodný byl použit jako další modifikační činidlo. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 3,0-6,0. Hodnota prekoncentračního faktoru byla rovna 75 s návratností sorpce 96 %. Metoda byla aplikována na vzorky mořské vody [82]. Soylak a kol. použili k modifikaci sorbentu xlenolovou oranž (tetrasodná sůl 3,3'-Bis(*N,N*-bis(karboxymethyl)aminomethyl)-*o*-kresolsulfonftaleinu). Použitelné hodnoty pH pro sorpci byly v rozmezí 6,0-9,0. Hodnota prekoncentračního faktoru byla 15 při návratnosti sorpce 97 % [84]. 4-[(2-Hydroxyfenyl)-imino]methyl-1,2-benzendiol byl použit k modifikaci XAD-16 pro prekoncentraci kovů z reálných vzorků vod. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 5,0-7,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu 105 μmol·g⁻¹ a prekoncentračního faktoru 200 při návratnosti sorpce 99 % [85]. Dále byl k modifikaci použit 1,3-dimethyl-3-aminopropan-1-ol. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo v rozpětí 6,0-7,0. Sorpční kapacita sorbentu měla hodnotu 0,23 mmol·g⁻¹ a hodnota prekoncentračního faktoru byla rovna 500 s návratností sorpce 100 %. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [103]. Lim a kol. použili k modifikaci sorbentu 2-(2-thiazolylazo)-*p*-kresol. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu 0,19 mmol·g⁻¹ při návratnosti sorpce 100 %. Aplikace metody byla provedena na vzorcích mořské vody [105]. Dále byl použit 1,2-difenylethanolamin k modifikaci sorbentu XAD-16 pro prekoncentraci kovů ze vzorků zeleniny, vitamínových tablet a vzorků vod. Použitelné rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 6,5-7,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu 0,81 mmol·g⁻¹ a prekoncentračního faktoru 500 s návratností sorpce 100 % [106]. Bis-(2,3,4-trihydroxybenzyl)ethylendiamin využili k modifikaci sorbentu Phabhakaran a kol. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 6,0-6,5. Dosažená hodnota sorpční kapacity

sorbentu činila $1,01 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 500 při návratnosti sorpce 100 % [124]. Dále byl k modifikaci sorbentu použit oxyaceton acetamid, kde bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $0,894 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 5,0. Prekoncentrační faktor byl roven 500 s návratností sorpce 100 %. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [125]. Jako modifikační činidlo byla použita kyselina ftalová. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 6,0-8,0. Prekoncentrační faktor měl hodnotu 850, přičemž návratnost sorpce byla v rozmezí 96-99 % [148].

14.2.4. XAD-1180

Kyselina thiosalicylová byla použita jako modifikační činidlo pro prekoncentraci kovů z reálných vzorků vod. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 18 při optimální hodnotě pH sorpce 8,5 s návratností sorpce 94 ± 3 % [87]. Soylak a kol. použili jako modifikační činidlo calmagite (hydroxymethylazonaftolsulfonová kyselina). Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 8,0-9,0. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 375 s návratností sorpce 100 ± 2 %. Metoda byla aplikována na vzorky mořské vody [107]. Tentýž autor použil opět k modifikaci sorbentu calmagite. Podmínky a výsledky sorpce byly totožné jako v předešlém případě, avšak tentokrát byla metoda aplikována na vzorky moče a vzorky koncentráту používaného pro dialýzu [108]. Dále byl použit pro sorpci pouze samotný sorbent XAD-1180 bez použití jakéhokoliv činidla. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 40 při návratnosti sorpce 93 ± 10 %. Metoda byla aplikována na vzorky zinkových rud [126]. Pyrokatecholová violet' (3,3',4-trihydroxyfuchson-2-sulfonová kyselina) byla použita jako chelatační činidlo pro prekoncentraci olova a železa ze vzorků životního prostředí. Rozsah optimálních hodnot pH byl 8,0-9,0. Prekoncentrační faktor metody byl roven 100. Návratnost sorpce byla > 95 % [149]. Dalším použitým činidlem byl chromotrop 2R. Optimální hodnoty pH byly v rozmezí 8,0-10,0. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru o hodnotě 50 a návratnosti sorpce v rozmezí 96-100 % [150].

14.2.5. XAD-2000

Diethyldithiokarbamát byl použit k modifikaci sorbentu XAD-2000 pro prekoncentraci kovů z reálných vzorků vod. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 7,0-9,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $6,42 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 100 s návratností sorpce 93 ± 4 % [89].

14.2.6. XAD-2010

Pro tento sorbent bylo použito modifikační činidlo 8-hydroxychinolin. Sorpci je možné provádět v širokém rozmezí hodnot pH 6,0-12,0. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru 100 při návratnosti sorpce 97 ± 4 %. Metoda byla ověřena použitím CRM [90].

14.2.7. IRC-718

Sorpce byla studována bez použití modifikačních činidel. Sorpční kapacita sorbentu pro Pb^{2+} byla $0,096 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH 7,5 a hodnota prekoncentračního faktoru byla 10 s návratností sorpce 64-101 %. Metoda byla aplikována na vzorky reálných vod [127].

15. Prekoncentrace thoria

Pro rychlejší orientaci jsou všechny poznatky týkající se thoria shrnuty v tabulce č. 55 v Příloze č. 1 této disertační práce na stranách č. 187-188.

15.1. Silikagely

Makroporézní Silikagel byl modifikován 5-nitro-2-furaldehydem (furalem) pro prekoncentraci U^{6+} a Th^{4+} z reálných vzorků vod. Optimální rozsah hodnot pH byl 5,0-7,0. Sorpční kapacita sorbentu činila $49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, hodnota prekoncentračního faktoru byla rovna 100, přičemž návratnost sorpce činila 98 % [151]. Sorbent Silikagel-C18 byl modifikován aluminonem (aurintrikarboxylová kyselina) pro prekoncentraci kovů z reálných vzorků vod. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 6,0-10,0. Prekoncentrační faktor metody byl roven 100 při návratnosti sorpce 76 % [18].

15.2. Amberlity XAD

15.2.1. XAD-2

K prekoncentraci Th^{4+} byl použit amberlit XAD-2, jako chelatační činidlo byla použita xyleneolová oranž (tetrasodná sůl 3,3'-Bis(*N,N*-bis(karboxymethyl)aminomethyl)-*o*-kresolsulfonftaleinu) a docházelo k sorpci jejich komplexu při optimální hodnotě pH 3 (použitelný rozsah 2,6-3,4). Bylo dosaženo návratnosti sorpce v rozmezí 95-100 %. Metoda byla aplikována na vzorky mořské vody [152]. Na Amberlitu XAD-2 byl zakotven Cyanex 302 (Bis(2,4,4-trimethylpntetyl)monothiofosfinová kyselina) a tento sorbent byl použit pro prekoncentraci Th^{4+} z uměle připravených vzorků a z monazitových písků. Sorpce probíhala z předem okyselených vzorků. Návratnost sorpce činila 99 ± 1 % a sorpční kapacita sorbentu $8,48 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Bylo dosaženo prekoncentračního faktoru o hodnotě 100 [153].

15.2.2. XAD-4

Bicin (*N,N*-bis(2-hydroxyethyl)glycin) byl použit jako modifikační činidlo pro prekoncentraci kovů. Optimální rozpětí hodnot pH bylo 4,5-9,0. Sorpční kapacita sorbentu byla $0,25 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ a hodnota prekoncentračního faktoru měla hodnotu 50 [154]. Dalším modifikačním činidlem použitým na XAD-4 byl *o*-vanillinsemikarbazon. Rozsah optimálních hodnot pH byl 3,0-4,5. Sorpční kapacita sorbentu pro Th^{4+} činila $3230 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, hodnota prekoncentračního faktoru byla 125, přičemž návratnost sorpce byla 98 ± 2 % [155]. Oktakarboxymethyl-*C*-methylcalix[4]resorcinaren byl použit jako modifikační činidlo pro prekoncentraci Th^{4+} a U^{6+} z uměle připravených vzorků. Optimální hodnoty pH byly v rozmezí 3,0-7,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $0,29 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 105, přičemž návratnost sorpce byla 96-99 % [156]. Dalším použitým modifikačním činidlem byla huminová kyselina. Rozsah optimálních hodnot pH byl 3,0-7,0. Sorpční kapacita sorbentu pro Th^{4+} byla $0,151 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, přičemž návratnost sorpce byla v rozmezí 96-99 % [157]. Kyselina malonová byla použita jako modifikační činidlo pro sorbent XAD-4 pro prekoncentraci Th^{4+} ze vzorků půd. Optimální hodnoty pH pro sorpci byly v rozpětí 5,0-8,0.

Bylo dosaženo sorpční kapacity $19,28 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 500, přičemž návratnost sorpce byla 100-101 % [158].

15.2.3. XAD-16

2-(2-Thiazolylazo)-*p*-kresol byl použit pro modifikaci sorbentu XAD-16. Dosažená hodnota sorpční kapacity činila $0,55 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ při návratnosti sorpce 96 %. Metoda byla aplikována na vzorky mořské vody [105]. Phabhakaran a kol. modifikovali sorbent bis-(2,3,4-trihydroxybenzyl)ethylendiaminem. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 1,0-2,0. Hodnota sorpční kapacity byla $1,19 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 400 s návratností sorpce 99 %. Metoda byla aplikována na vody a monazitové písky [124]. Dalším použitým modifikačním činidlem byl oxyaceton acetamid. Použitelné hodnoty pH pro sorpci byly v rozmezí 3,0-4,0. Sorpční kapacita byla rovna $0,797 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentrační faktor 400 při návratnosti sorpce 99 %. Aplikace metody byla provedena na vzorky vod a vzorky monazitových písků [125]. Amberlit XAD-16 byl modifikován [(2-dihydroxyarsinoyl-fenylimino)methyl]fosforečnou kyselinou. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 4,0-5,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $1,40 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 300, přičemž návratnost sorpce činila 100 % [159]. Dalším použitým modifikačním činidlem byl (bis-3,4-dihydroxybenzyl)-*p*-fenylen. Rozsah optimálních hodnot pH byl 7,0-7,7. Sorpční kapacita sorbentu činila $0,664 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a hodnota prekoncentračního faktoru 350, přičemž návratnost sorpce byla 99 % [160]. 3-4-Dihydroxybenzoylmethylfosforečná kyselina byla použita pro modifikaci sorbentu XAD-16. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 3,0-4,0. Sorpční kapacita tohoto sorbentu činila $1,509 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, prekoncentrační faktor měl hodnotu 333, přičemž bylo dosaženo návratnosti sorpce 100 % [161]. Titíž autoři použili k modifikaci další činidlo, a to *N,N*-dihexylkarbamoylmethylfosforečnou kyselinu. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $1,228 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH 4,0. Hodnota prekoncentračního faktoru činila 333 a návratnost sorpce byl 100 % [162]. Lee a kol. použili k modifikaci sorbentu 2-(2-thiazolylazo)-*p*-kresol (TAC). Rozsah optimálních hodnot pH byl 5,0-6,0. Návratnost sorpce byla 97-100 % [163]. Titíž autoři použili k modifikaci také 4-(2-thiazolylazo)orcinol (TAO). Sorpční kapacita sorbentu měla hodnotu $0,49 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH 5,0. Návratnost sorpce byla 91 % [164].

15.2.4. XAD-2000

K modifikaci XAD-2000 byla použita *o*-fenylendioxydioctová kyselina pro prekoncentraci Th^{4+} a U^{6+} z vodných vzorků. Rozsah optimálních hodnot pH byl 3,0-5,0. Sorpční kapacita sorbentu byla $0,113 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, prekoncentrační faktor měl hodnotu 250, přičemž návratnost sorpce byla 98-102 % [165]. Ghasemi a kol. použili k modifikaci sorbentu α -benzoinoxim. Optimální hodnota pH byla v rozmezí 2,5-5,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $3,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 100, přičemž návratnost sorpce byla v rozpětí 94-111 %. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [166].

15.2.5. IRA-410

Sorbent byl modifikován eosinem B (disodná sůl 4',5'-dibromo-2',7'-dinitrofluoresceinu). Rozsah optimálních hodnot pH byl 4,5-5,0. Prekoncentrační faktor měl hodnotu 300

a návratnost sorpce byla v rozmezí 98-103 %. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [167].

15.2.6. XAD-761

K modifikaci sorbentu byl použit 9-fenyl-3-fluoron. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 4,0-6,0. Hodnota prekoncentračního faktoru byla rovna 30 a bylo dosaženo návratnosti sorpce 93-103 % [168].

16. Prekoncentrace uranu

Pro rychlejší orientaci jsou všechny poznatky týkající se uranu shrnuty v tabulce č. 56 v Příloze č. 1 této disertační práce na straně č. 188-189.

16.1. Silikagely

Makroporézní Silikagel byl modifikován 5-nitro-2-furaldehydem (furalem) pro prekoncentraci U^{6+} a Th^{4+} z reálných vzorků vod. Optimální rozsah hodnot pH byl 4,0-7,0. Sorpční kapacita sorbentu činila $47 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, hodnota prekoncentračního faktoru byla rovna 100, přičemž návratnost sorpce činila $95 \pm 3 \%$ [151]. Krishna a kol. použili k modifikaci Silikagelu xanthan (polysacharid). Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci uranu bylo 5,0-9,0. Sorpční kapacita sorbentu činila $64,50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Metoda byla aplikována na vzorky sedimentů, půd a monazitových písků [169]. Murexid (5,5'-nitrilodibarbiturová kyselina) byl použit k modifikaci Silikagelu pro prekoncentraci uranu z uměle připravených vzorků vod. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $1,13 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 5,5 a prekoncentračního faktoru 400 [170]. Jamali a kol. použili jako modifikační činidlo aldehyd kyseliny salicylové. Dosažená hodnota sorpční kapacity sorbentu činila $10,00 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 5,0 a prekoncentrační faktor byl roven 100 [171]. Sorbent Silikagel-C18 byl modifikován aluminonem (aurintrikarboxylová kyselina) pro prekoncentraci kovů z reálných vzorků vod. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 6,0-10,0. Prekoncentrační faktor metody byl roven 100 při návratnosti sorpce 76 % [18]. Sadeghi a kol. modifikovali Silikagel-C18 piroxicamem (4-hydroxy-2-methyl-3-(pyrid-2-yl-karbamoyl)2H-1,2-benzothiazin 1,1-dioxid). Rozsah optimálních hodnot pH byl 4,0-5,5, metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [172].

16.2. Amberlity XAD

16.2.1. XAD-2

K modifikaci sorbentu XAD-2 byla použita dvě modifikační činidla Cyanex 272 (Bis(2,4,4-trimethylpentyl)fosfinová kyselina) a Cyanex 302 (Bis(2,4,4-trimethylpentyloxy)monothiofosfinová kyselina). Bylo dosaženo prekoncentračních faktorů až 500 [173]. Dalším činidlem použitým na XAD-2 byl pyrogallol (benzen-1,2,3-triol). Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 5,5-6,2. Sorpční kapacita takto upraveného sorbentu byla $4,49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ [174].

16.2.2. XAD-4

Bicin (*N,N*-bis(2-hydroxyethyl)glycin) byl použit jako modifikační činidlo pro prekoncentraci kovů. Optimální rozpětí hodnot pH bylo 4,5-8,5. Sorpční kapacita sorbentu byla $0,38 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a hodnota prekoncentračního faktoru byla 50 [154]. Dalším modifikačním činidlem použitým na XAD-4 byl *o*-vanillinsemikarbazon. Rozsah optimálních hodnot pH byl 6,0-8,0. Sorpční kapacita sorbentu pro U^{6+} činila $2890 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, hodnota prekoncentračního faktoru byla 120, přičemž návratnost sorpce byla v rozmezí $98\pm 3 \%$ [155]. Oktakarboxymethyl-*C*-methylcalix[4]resorcinaren byl použit jako modifikační činidlo pro prekoncentraci Th^{4+} a U^{6+} z uměle připravených vzorků. Optimální hodnoty pH byly v rozmezí 5,0-7,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $0,27 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 100, přičemž návratnost sorpce byla 96-99 % [156]. Metilda a kol. modifikovali sorbent kyselinou jantarovou. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 4,5-8,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $12,30 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, metoda byla aplikována na vzorky půd a sedimentů [175]. Dále byl k modifikaci použit 8-hydroxychinolin. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 4,0-6,0. Dosažená hodnota sorpční kapacity sorbentu činila $11,50 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 200. Metoda byla opět aplikována na vzorky půd a sedimentů [176]. 2,6-Diacetylpyridin byl použit k modifikaci sorbentu XAD-4 pro prekoncentraci uranu ze vzorků mořské vody. Sorpční kapacita sorbentu byla $0,74 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH sorpce 5,5 [177]. K prekoncentraci uranu byl použit sorbent modifikovaný 8-hydroxychinolinem. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 4,0-5,5. Prekoncentrační faktor byl roven 200 [178].

16.2.3. XAD-16

2-(2-Thiazolylazo)-*p*-kresol byl použit pro modifikaci sorbentu XAD-16. Dosažená hodnota sorpční kapacity činila $0,41 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ při návratnosti sorpce 94 %. Metoda byla aplikována na vzorky mořské vody [105]. Dalším použitým modifikačním činidlem byl oxyaceton acetamid. Použitelné hodnoty pH pro sorpci byly v rozmezí 5,0-7,0. Sorpční kapacita byla rovna $0,859 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentrační faktor 400 při návratnosti sorpce 99 %. Aplikace metody byla provedena na vzorky vod a vzorky monazitových písků [125]. Amberlit XAD-16 byl modifikován [(2-dihydroxyarsinoyl-fenylimino)methyl]fosforečnou kyselinou. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 5,0-6,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $1,49 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 365, přičemž návratnost sorpce činila 99 % [159]. Dalším použitým modifikačním činidlem byl (bis-3,4-dihydroxybenzyl)-*p*-fenylen. Rozsah optimálních hodnot pH byl 6,5-7,0. Sorpční kapacita sorbentu činila $0,666 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a hodnota prekoncentračního faktoru 350, přičemž návratnost sorpce byla 100 % [160]. 3,4-Dihydroxybenzoylmethylfosforečná kyselina byla použita pro modifikaci sorbentu XAD-16. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 6,0-6,5. Sorpční kapacita tohoto sorbentu činila $1,660 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, prekoncentrační faktor měl hodnotu 333, přičemž bylo dosaženo návratnosti sorpce 100 % [161]. Titíž autoři použili k modifikaci další činidlo, a to *N,N*-dihexylkarbamoyl-methylfosforečnou kyselinu. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $1,429 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH 6,5. Hodnota prekoncentračního faktoru činila 333 a návratnost sorpce byl 100 % [162]. Lee a kol. použili k modifikaci sorbentu 2-(2-thiazolylazo)-*p*-kresol (TAC). Rozsah optimálních hodnot pH byl 5,0-6,0. Návratnost sorpce byla 100 % [163]. Titíž autoři použili k modifikaci také 4-(2-thiazolylazo)orcinol (TAO).

Sorpční kapacita sorbentu měla hodnotu $0,35 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ při optimální hodnotě pH 5,0. Návratnost sorpce byla 94-100 % [164]. Maheswari a kol. použili pro modifikaci sorbentu 4,4-bis-[bis-(2-ethyl-hexyl)-karbamoyl]-2-oxo-butyl fosfinovou kyselinu. Optimální rozmezí hodnot pH pro sorpci bylo 6,0-6,5. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $1,59 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 333. Metoda byla aplikována na uměle připravené vzorky [179]. *N,N*-Dibutyl-*N'*-benzoyl thiomočovina byla použita k modifikaci sorbentu XAD-16 pro prekoncentraci uranu z uměle připravených vzorků. Rozsah optimálních hodnot pH pro sorpci byl 4,5-7,0. Dosažená hodnota sorpční kapacity sorbentu činila $0,90 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ [180].

16.2.4. XAD-2000

K modifikaci XAD-2000 byla použita *o*-fenylendioxydioctová kyselina pro prekoncentraci Th^{4+} a U^{6+} z vodných vzorků. Rozsah optimálních hodnot pH byl 5,5-7,0. Sorpční kapacita sorbentu byla $0,121 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, prekoncentrační faktor měl hodnotu 200, přičemž návratnost sorpce byla 99-100 % [165]. Ghasemi a kol. použili k modifikaci sorbentu α -benzoinoxim. Optimální hodnota pH byla v rozmezí 3,0-6,0. Bylo dosaženo sorpční kapacity sorbentu $3,6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a prekoncentračního faktoru 100, přičemž návratnost sorpce byla v rozpětí 96-113 %. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod [166].

16.2.5. XAD-761

K modifikaci sorbentu byl použit 9-fenyl-3-fluoron. Optimální rozmezí hodnot pH bylo 4,0-6,0. Hodnota prekoncentračního faktoru byla rovna 30 a bylo dosaženo návratnosti sorpce 93-103 %. Metoda byla aplikována na reálné vzorky vod a CRM [168].

CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem disertační práce je simultánní prekoncentrace několika prvků Be, V, Co, Ni, Y, Cd, Pb, Th a U z vodných vzorků a jejich stanovení pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Práce se zabývá zejména prekoncentrací na modifikovaných pevných sorbentech. Byly zvoleny dvě základní skupiny sorbentů. V prvním případě se jedná o modifikované Silikagely – polární Silikagel, Silikagel-C18, Silikagel-C8, Silikagel-fenyl. Další skupinou jsou makroporézní polymerní sorbenty: Amberlit XAD-7, Amberlit XAD-16 a Amberlit Strata SDB-L (vlastnostmi velice podobný Amberlitu XAD-1180).

V první řadě se práce zabývá samotnou optimalizací metody stanovení pomocí ICP-MS:

- kalibrační funkce, stanovení mezí detekce
- vliv koncentrace minerálních kyselin HNO_3 a HCl
- použití skupiny vnitřních standardů
- vliv koncentrace tenzidů
- vliv koncentrace chelatačních činidel
- vliv matričních prvků

Následuje podrobná studie prekoncentračního kroku:

- kondicionace sorbentu
- vliv přítomnosti a koncentrace chelatačních činidel (4-(2-pyridylazo)resorcinol PAR, amonium pyrolidindithiokarbamát APDC, 8-hydroxy-5-sulfonová kyselina 8HQS a 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonová kyselina Alizarin S
- vliv koncentrace a typu tenzidu (kationtové, aniontové a neiontové)
- vliv pH roztoku na účinnost sorpce
- volba eluční směsi a testování eluční účinnosti
- vliv matričních prvků na průběh sorpce

V neposlední řadě aplikace optimalizovaných postupů na reálné vzorky vod (vody po těžbě a zpracování uranu, povrchové vody, podzemní vody a pitné vody).

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

17. Použité chemikálie a roztoky

Všechny použité chemikálie byly čistoty suprapure a vyšší.

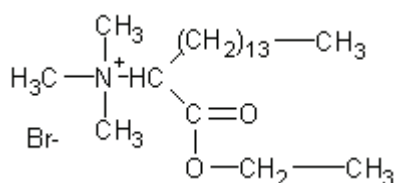
17.1. Standardy

Veškeré jednoprvkové standardy byly o koncentraci $1,000 \pm 0,002 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ (Analytika, Praha, ČR) příslušného prvku. Směsný zásobní roztok standardu o koncentraci $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ každého prvku byl připraven jejich adekvátním naředěním.

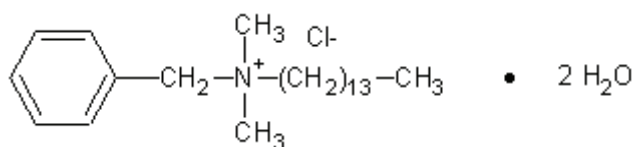
17.2. Tenzidy

17.2.1. Kationtové

1 – ethoxykarbonylpentadecyltrimethylamonium bromid ($\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{NO}_2\text{Br}$, Septonex[®]) - Aventa, Brno, ČR

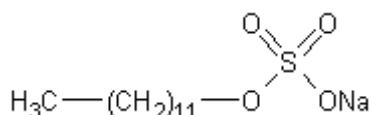


Benzyltrimethyltetradecylamonium chlorid ($\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{NCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Zephyramin) - Merck, Darmstadt, Německo



17.2.2. Aniontové

Dodecylsírán sodný ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$, SDS) – Merck, Darmstadt, Německo

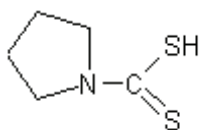


17.2.3. Neiontové

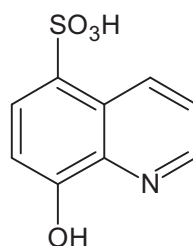
Polyoxyethylen-23-dodecylether ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$, Brij 35) – Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo

17.3. Organická činidla

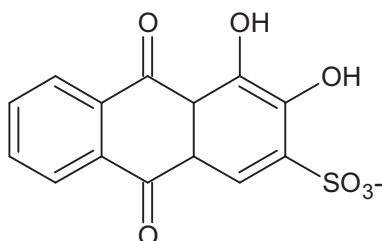
17.3.1. Amonium pyrrolidindithiokarbamat – APDC (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo)



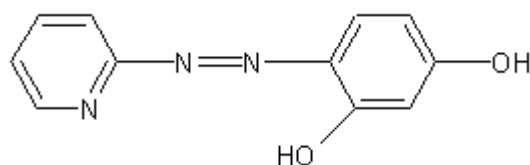
17.3.2. 8-Hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina – 8-HQS (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo)



17.3.3. Sodná sůl 1,2-dihydroxyantrachinonu-3-sulfonové kyseliny ALS (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo)



17.3.4. 4-(2-Pyridylazo)resorcinol – PAR (Sigma-Aldrich, Steinheim, Německo)

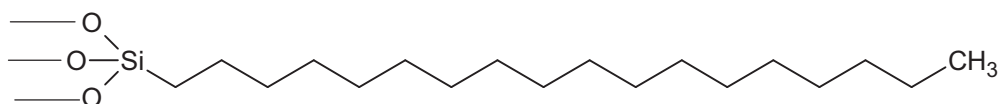


17.4. Sorbenty

Kolonky obsahující modifikované Silikagely byly komerčně dodané přímo k použití.

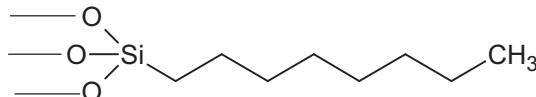
17.4.1. Silikagel-C18 (Phenomenex, Torrance, California, USA)

Jedná se o modifikovaný Silikagel pomocí alkylu C18, volné silanolové skupiny jsou deaktivovány pomocí endcappingu (principem je eliminování volné silanolové skupiny na povrchu Silikagelu-C18 pomocí trimethylchlorosilanu). Jeho prodejní označení: C 18-E.



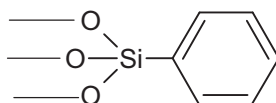
17.4.2. Silikagel-C8 (Phenomenex, Torrance, California, USA)

Je to opět modifikovaný Silikagel pomocí alkylu C8.



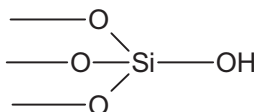
17.4.3. Silikagel-Fenyl (Tessek, Praha, ČR)

Modifikovaný Silikagel s ukotvenou fenylovou skupinou.



17.4.4. Silikagel (Phenomenex, Torrance, California, USA)

Polární Silikagel bez jakékoliv modifikace.



17.4.5. Strata SDB-L (Phenomenex, Torrance, California, USA)

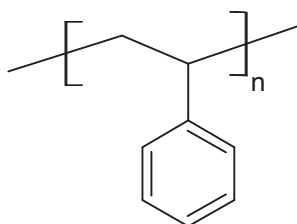
Strata SDB-L patří mezi Amberlity, je to polymerní sorbent, dodávaný jako bílá nerozpustná pryskyřice. Je to neionogenní síťovaný polymer (kopolymer styrenu a divinylbenzenu). Svými vlastnostmi je velice podobný Amberlitu XAD-1180. Sorbent byl dodaný již naplněný v kolonkách.

Vlastnosti Straty SDB-L:

Funkční povrch: $\geq 600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Velikost pórů: 260 Å

Rozsah použitelnosti: pH 0-14



17.4.6. Amberlite XAD-16 (Aldrich, Steinheim, Německo)

Amberlit XAD-16 se od Straty SDB-L liší poměrem styrenu a divinylbenzenu v kopolymeru. Zakoupený sorbent XAD-16 o velikosti částic mesh 20-60 (1 mesh = 0,08 mm) byl sušen při 100°C po dobu 24 hodin a následně pomlet. Z pomletého sorbentu byla vybrána frakce v rozmezí 60-120 μm (ve které bylo zastoupeno největší množství částic

velikosti 100 μm). Takto připravený sorbent byl nejméně 24 hodin ponořen do metanolu kvůli aktivaci (botnání). Aktivovaným sorbentem (200 mg) byly následně plněny prázdné kolonky.

Vlastnosti Amberlitu XAD 16:

Funkční povrch: $\geq 900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Velikost pórů: 100 Å

Rozsah použitelnosti: pH 0-14

17.4.7. Amberlit XAD 7 (Applied Separation, Allentown, Pennsylvania, USA)

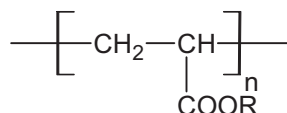
Jedná se o středně polární sorbent ethylen-dimethakrylátové pryskyřice.

Vlastnosti Amberlitu XAD 7:

Funkční povrch: $\geq 450 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Velikost pórů: 90 Å

Rozsah použitelnosti: pH 0-14



17.5. Ostatní chemikálie

Ostatní použité chemikálie byly rovněž analytické čistoty.

Kyselina chlorovodíková 36% (HCl) - Analytika, Praha, ČR

Kyselina dusičná 67% (HNO₃) – Analytika, Praha, ČR

Aceton (C₃H₆O) – Aldrich, Steinheim, Německo

Ethanol (C₂H₆O) – Aldrich, Steinheim, Německo

Kyselina vinná (C₄H₆O₆) – Lachema, Brno, ČR

Peroxid vodíku (H₂O₂) – Fluka, Buchs, Švýcarsko

Chlorid sodný (NaCl) - Lachema, Brno, ČR

18. Charakteristika vzorků

18.1. Pleso

Odběr vzorku povrchové vody byl proveden z vysokohorského plesa (Žabí pleso, Vysoké Tatry, Slovensko), dne 24. června 2010, do tmavých skleněných láhví. Ihned po odběru byla voda okyselena pomocí HNO₃ na celkovou koncentraci 0,5% a za laboratorní teploty přefiltrována přes 0,45 μm membránový filtr.

18.2. Vodovodní voda

Odběr byl proveden dne 12. července 2010 v laboratoři 3007, Purkyňova 118, Brno. Ihned po odběru byla voda okyselena pomocí HNO_3 na celkovou koncentraci 0,5% a za laboratorní teploty přefiltrována přes 0,45 μm membránový filtr.

18.3. Ploučnice – povrchová voda

Odběr byl proveden 27. 7. 2010 z řeky Ploučnice, u Průrvy ve vesnici Noviny pod Ralskem. Po odběru byl vzorek ihned okyselen HNO_3 na celkovou koncentraci 0,5% a následně v laboratoři přefiltrován přes 0,45 μm membránový filtr. Jedná se o vzorek povrchové vody, do které jsou vypouštěny již vyčištěné vody po chemické těžbě uranu.

18.4. Vzorky vod pocházející z těžby a zpracování uranových rud

Jedná se o dva reálné vzorky vod. Prvním je vzorek z retenční nádrže, kde jsou shromažďovány vyčištěné vody po chemické těžbě uranu a následně jsou postupně vypouštěny do místní řeky Ploučnice. Druhým vzorkem je vzorek z Turonské zvodně. Tato zvodně je potenciální zásobárnou pitné vody pro zdejší oblast. Pod touto zvodní se nachází Cenomanská zvodně, kde stále probíhá chemická těžba uranu loužením pomocí povrchových vrtů in-situ. Tyto zvodně jsou od sebe odděleny nepropustným podložím a je namístě sledovat, zda-li nedochází ke kontaminaci případného zdroje pitné vody v Turonské zvodni. Odběr byl proveden 12. července 2010, do tmavých skleněných láhví. Ihned po odběru byly vody okyseleny pomocí HNO_3 na celkovou koncentraci 0,5% a následně v laboratoři za laboratorní teploty přefiltrovány přes 0,45 μm membránový filtr.

19. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

Byl použit přístroj Agilent 7500ce (Agilent Technologies, Japonsko). Přístroj je vybaven „solid state“ generátorem s frekvencí 27,12 MHz o příkonu 1500 W a hloubkou vzorkování 8 mm. Vzorek byl čerpán tříkanálovou peristaltickou pumpou rychlostí 0,4 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Následně byl vzorek zmlžován křemenným koncentrickým zmlžovačem MicroMist[®] a přes křemennou chlazenou Scottovu zmlžovací komoru aerosol vstupoval injektorem ($\varnothing$ 2,5 mm) do plazmatu.

K nastavení základních parametrů ICP-MS, které ovlivňují analytický signál, byly připraveny ladící roztoky. V normálním modu dochází k vysoké signálové odezvě napříč hmotnostním rozsahem s dobrou krátkodobou stabilitou, nízkým pozadím, nízkým signálem iontů oxidů kovů a dvojnásobně nabitých iontů. Byl připraven ladící roztok č. 1, obsahující 1 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ Ce, Li, Y a Tl ve 2% HNO_3 . V případě spektrometru Agilent 7500ce je doporučováno sledovat poměr CeO^+/Ce^+ a $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+$. Vhodný signál oxidů je $\leq 1,5 \%$ a dvojnásobně nabitých iontů $\leq 3 \%$. Rozsah hmotností vymezovaly ostatní prvky (Li pro nízké hmoty, Y pro střední a Tl pro vysoké hmoty). Předpokládané hodnoty signálu analytů byly $> 3000/8000/4000$ impulsů za sekundu a $\text{RSD}\% < 5 \%$.

Make-up plyn („pomocný“ plyn) tvoří společně s nosným plynem proud, který vstupuje do injektoru. Koncentrický zmlžovač MicroMist[®] pracuje optimálně při průtoku kolem 1,1 $\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Průtok nosného plynu (argonu) byl 0,9 $\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$, k němu byl přidán make-up o průtoku

0,25 l·min⁻¹. Teplota mlžné komory, která patří mezi důležité parametry ovlivňující přítomnost interferentů v plazmatu, byla nastavena na 2 °C. S vyšší teplotou u mlžné komory by docházelo k poklesu relativních signálů, jelikož se vzrůstající teplotou se zvyšuje tenze par a následný vzrůst spotřeby energie na její disociaci vede k poklesu energie potřebné k tvorbě iontů analytů. Jejím ochlazením bylo napomáháno k odstraňování vodní páry v aerosolu, čímž se snížilo množství vody vstupující do ICP. Hmotnostní spektrometr byl vybaven soustavou iontové optiky (extrakční iontové čočky byly optimalizovány při každém měření), oktapólovým reakčním systémem (kolizně reakční cela), analyzátozem (kvadrupól) a detektorem (elektronový násobič) pracujícím v pulsně-analogovém módu.

Cílem extrakčních čoček je usměrnění toku iontů z plazmatu, extrakční čočky 2 pak urychlují tok iontů z extrakčních čoček 1. Tyto čočky byly nastavovány každý den tak, aby byla zajištěna vysoká citlivost měření. Důvodem bylo především možné postupné znečišťování a zanášení nečistotami (je to první součást iontové optiky, která přichází do styku s proudem částic plazmatu). Omega čočky byly umístěny mezi extrakčními čočkami a oktapólem (kolizní celou). Spektrometr Agilent 7500ce má dvě části těchto čoček označené jako omega lens a omega bias. Jejich funkcí je odklonit paprsek iontů z osy tak, aby se zabránilo průchodu fotonů a neutrálním částicím dále do spektrometru. Čočky na vstupu a výstupu z kolizní cely zajišťují průchod iontů touto celou.

ICP spektrometr Agilent 7500ce je vybaven elektronásobičem pracujícím současně, jak v analogovém, tak i pulzním módu. Analogový mód vyhodnocuje signály s nižší citlivostí a je používán pro vysoké koncentrace analytů, zatímco pulzní mód zaznamenává signály s vysokou citlivostí a je tedy vhodný pro nízké koncentrace analytů. Bylo třeba nastavit vždy tzv. P/A faktor důležitý pro přepočtení signálů při změně měření detektoru z analogového do pulzního módu. Toto nastavení se provádělo před každým měřením, jak doporučuje výrobce.

Pro měření reálných vzorků byla využita kolizní cela. Kolizně reakční cela může být v ICP-MS využita buď jako cela, kdy se jako „reakční“ plyn používá He nebo Ne a kdy dochází především k termalizaci iontů a srážkové fokusaci iontového paprsku, nebo jako reakční cela s reaktivním plynem H₂ nebo CH₄, kde dochází i k reakcím mezi interferujícími ionty a reakčním plynem a tedy ke snížení interferencí. V normálním modu slouží pouze jako transportní článek iontů k analyzátoru.

V heliovém (kolizním) módu lze redukovat polyatomické interference pocházející z matrice za současného minimálního snížení signálů analytů. Dále byl připraven ladící roztok č. 2 obsahující Co v 1% HCl o koncentraci 1 mg·l⁻¹ pro ladění kolizní cely v He modu. Při zmlžování roztoku Co byl sledován poměr signálu ClO/Co. Průtok He byl nastaven na 5,6 ml·min⁻¹ a dále byly laděny Oct bias, pro vstup do cely, QP focus a QP bias tak, aby poměr hmotností 51/59 měl minimální hodnotu nejlépe < 2% a současně byla zachována přijatelná intenzita samotného ⁵⁹Co, tedy minimálně 10 000 impulsů za sekundu.

19.1. Sorpční aparatura

Aparatura pro prekoncentraci byla složena ze dvou základních částí. První částí bylo vakuové odsávací zařízení Vacuum Manifold (Phenomenex, Torrance, California, USA) napojené na vodní vývěvu. Druhou částí bylo peristaltické čerpadlo PCD 81/82.4K (Kouřil, Kyjov). Kolonka byla se sorbentem nasazena na vakuové odsávací zařízení a současně

připojena silikonovou hadičkou o průměru 3 mm k peristaltickému čerpadlu. Rychlost průtoku vzorku sorpční aparaturou byla vždy $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

20. Metodika vyhodnocení analytických výsledků

20.1. Vyhodnocení kalibračních závislostí

Veškeré lineární kalibrační závislosti byly vyhodnoceny podle normy ČSN ISO 8466-1 [181], která popisuje veškeré kroky nutné pro hodnocení statistických charakteristik lineární kalibrační funkce.

20.2. Test homogenity rozptylů

Pro ověření homogenity rozptylů bylo desetkrát opakováno měření při nejnižší a nejvyšší koncentraci pracovního rozsahu (x_1 a x_{10}). Pro tyto koncentrace bylo tedy získáno deset naměřených hodnot $y_{i,j}$ a oba soubory údajů pro koncentrace x_1 a x_{10} byly použity k výpočtu hodnot rozptylů s_1^2 a s_2^2 :

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

kde n je počet opakování měření, s průměrem:

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

pro $i = 1$ nebo $i = 10$

Ke zjištění významnosti v mezních hodnotách pracovního rozsahu se rozptyly testují F- testem. Testová hodnota PG_1 , která se porovná s tabelovanými hodnotami, F-rozdělení se vypočte:

$$PG_1 = \frac{s_{10}^2}{s_1^2} \quad \text{pro } s_{10}^2 > s_1^2 \quad (3)$$

$$PG_1 = \frac{s_1^2}{s_{10}^2} \quad \text{pro } s_1^2 > s_{10}^2 \quad (4)$$

Je-li $PG_1 \leq F_{f1, f2, 0,99}$ není rozdíl mezi rozptyly s_1^2 a s_2^2 významný.

Je-li $PG_1 > F_{f1, f2, 0,99}$ je rozdíl mezi rozptyly s_1^2 a s_2^2 významný.

20.3. Test linearity

Linearita kalibrační závislosti byla testována porovnáním reziduálních směrodatných odchylek lineární i nelineární kalibrační funkce ČSN ISO 8466-2 [181] pomocí rozdílu hodnot rozptylů DS^2 :

$$DS^2 = (N-2) \cdot s_{y1}^2 - (N-3) \cdot s_{y2}^2 \quad (5)$$

přičemž N je počet bodů kalibrace.

Reziduální směrodatná odchylka lineární kalibrační funkce:

$$s_{y1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i)]^2}{N-2}} \quad (6)$$

Reziduální směrodatná odchylka nelineární kalibrační funkce:

$$s_{y2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i + cx_i^2)]^2}{N-3}} \quad (7)$$

Testovaná hodnota PG_2 , která byla opět porovnána s tabelovanými hodnotami F-testu, se vypočte:

$$PG_2 = \frac{DS^2}{s_{y2}^2} \quad (8)$$

Je-li $PG_2 \leq F_2$, nevede nelineární kalibrační funkce k významně lepší těsnosti, kalibrační funkce tedy lze považovat za lineární.

Je-li $PG_2 > F_2$, vede nelineární kalibrační funkce k významně lepší těsnosti a je třeba zúžit pracovní rozsah nebo naměřené hodnoty hodnotit právě nelineární kalibrační funkcí.

20.4. Posouzení kalibrační závislosti [181]

Ze zákona o rozdělení chyb vyplývá, že pro každou hodnotu x existuje konfidenční interval (interval spolehlivosti) pokrývající skutečnou hodnotu y . Krajní body tohoto intervalu leží na dvou hyperbolických obloucích (meze intervalu spolehlivosti) mezi nimiž lze očekávat skutečnou kalibrační funkci pro úroveň významnosti α , která se určí pomocí kvantilu t -rozdělení podle Studenta (t).

Horní mez intervalu spolehlivosti:

$$UCL = \frac{y-a}{b} + \left(\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y-\bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right) \quad (9)$$

Dolní mez intervalu spolehlivosti:

$$LCL = \frac{y - a}{b} - \left(\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right) \quad (10)$$

20.5. Výpočet meze detekce

20.5.1. Mez detekce podle IUPAC

Je definována jako absolutní množství nebo koncentrace analytu, které poskytuje signál rovný trojnásobku směrodatné odchylky signálu pozadí [182, 183]. Je vyjádřena vztahem 11:

$$m.d. = \frac{3 s_{BL}}{S} \quad (11)$$

kde, S je citlivost (směrnici kalibrační křivky) a s_{BL} - směrodatná odchylka signálu slepého pokusu (deseti paralelních vzorků).

Mez detekce byla vypočtena dle rovnice 11. Tato mez detekce je dále označena jako $X_{3\sigma}$.

20.5.2. Mez stanovitelnosti

$$m.s. = \frac{10 s_{BL}}{S} \quad (12)$$

Mez stanovitelnosti byla získána desetinásobným proměřením signálu slepého pokusu a vypočtena dle rovnice 12.

20.5.3. Mez detekce podle Grahama [184]

Hodnocení analytických metod podle ČSN ISO 8466-1 [181] bylo rozšířeno o výpočet detekčního limitu, ke kterému byly využity informace získané při kalibraci.

Při běžně používaných způsobech určení detekčního limitu metody většinou ignorují závislost odezvy měřicího přístroje na koncentraci analytu ve vzorku. Základním předpokladem popisované metody je lineární odezva měřicího přístroje až k „nulové“ koncentraci analytu v měřeném vzorku. Vzhledem k tomu, že tento předpoklad nemusí být vždy předem zcela splněn, je třeba (pro zajištění dostatečné věrohodnosti výsledků) změřit odezvu ve vzorcích s tak nízkou koncentrací, jak je to jen možné.

Detekční limit metody X_D představuje koncentraci analytu, jež nemůže být statisticky rozlišena od koncentrace nulové. S využitím výše uvedených statistických výpočtů lze X_D nalézt jako koncentraci, jejíž dolní mez intervalu spolehlivosti na dané hladině statistické významnosti je právě rovna nule. Takto nalezený detekční limit (včetně příslušných mezí intervalu spolehlivosti) chrání před chybou prvního druhu (přijetí hypotézy, že analyt je přítomen, když ve skutečnosti přítomen není) a bývá označován jako X_D^α .

$$LLCI(X_D^\alpha) = 0 = X_D^\alpha - \left(\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right) \quad (13)$$

Ochranu před chybou druhého druhu (přijetí hypotézy, že analyt je nepřítomen, když ve skutečnosti přítomen je) poskytuje detekční limit metody označovaný jako X_D^β , pro nějž platí, že jeho dolní mez intervalu spolehlivosti je totožná s horní mezí intervalu spolehlivosti X_D^α a jeho výpočet také nečiní žádných potíží.

$$DMIS(X_D^\beta) = ULCI(X_D^\alpha) = X_D^\alpha + \left(\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right) \quad (14)$$

Hodnoty detekčních limitů X_D^α a X_D^β byly nalezeny z těchto rovnic pomocí funkce Řešitel programu Microsoft Excel®.

20.5.4. Mez detekce podle Millera [185]

Tento způsob je elegantní využití informací získaných při kalibraci pro vyčíslení detekčního limitu testované metody bez dalších doplňujících měření. De facto se jedná o metodu tří sigma (IUPAC), která ovšem využívá informací získaných z kalibrační křivky, tzn., že se nemusí desetkrát proměřovat slepý pokus. Nejdříve se musí vypočítat regresní rovnice kalibrační křivky. Z té se pak odečte úsek (y_B), který kalibrační křivka vytíná na ose y, k tomuto úseku se poté přičte trojnásobek směrodatné odchylky rozptylu bodů kolem kalibrační křivky, kterou můžeme vypočítat za použití funkce STEYX, v programu Microsoft Excel® nebo ze vzorce:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - y'_i)^2}{n - 2}} \quad (15)$$

Celkový vzorec pro výpočet úseku na ose y je

$$y = y_B + 3 \cdot s_{y/x} \quad (16)$$

tento úsek posléze dosadí zpět do regresní rovnice a po vyjádření x se vypočte detekční limit.

VÝSLEDKY A DISKUZE

21. Optimalizace metody stanovení ^9Be , ^{51}V , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{89}Y , ^{111}Cd , ^{208}Pb , ^{232}Th a ^{238}U s použitím ICP-MS

21.1. Výběr vhodných izotopů jednotlivých prvků

Při výběru vhodného izotopu prvku musí být zohledněno jak jeho zastoupení v přírodě tak i polyatomické interference, které mohou mít různý původ, od použití samotného plazmového plynu Ar, přes použitá rozpouštědla a kyseliny až po matriční prvky v jednotlivých reálných vzorcích.

Dle těchto kritérií byly vybrány následující izotopy pro jednotlivé prvky – ^9Be , ^{51}V , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{89}Y , ^{111}Cd , ^{208}Pb (u olova byly měřeny vždy tři izotopy ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb a vypočítán průměr, ale pro jednoduchost a přehlednost je dále v textu uváděn pouze izotop ^{208}U), ^{232}Th a ^{238}U .

Tabulka 2. Přehled izotopů jednotlivých prvků.

Analyt	Zastoupení [%]	Polyatomické interference
^9Be	100	$^7\text{Li}^2\text{H}^+$
^{50}V	0,24	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{35}\text{Cl}^{15}\text{N}^+$, $^{36}\text{S}^{14}\text{N}^+$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}^+$, $^{33}\text{S}^{17}\text{O}^+$
^{51}V	99,76	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{38}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$, $^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$, $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$, $^{50}\text{Ti}^1\text{H}^+$, $^{25}\text{Mg}^{26}\text{Mg}^+$
^{59}Co	100	$^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{24}\text{Mg}^{35}\text{Cl}^+$, $^{36}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$, $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{19}\text{F}^+$, $^{41}\text{K}^{18}\text{O}^+$, $^{29}\text{Si}^{30}\text{Si}^+$, $^{58}\text{Fe}^1\text{H}^+$
^{58}Ni	68,01	$^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{18}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{29}\text{Si}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$
^{60}Ni	26,22	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^+$, $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{30}\text{Si}_2^+$, $^{23}\text{NaAr}^?$, $^{25}\text{Mg}^{35}\text{Cl}^+$
^{61}Ni	1,14	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{45}\text{Sc}^{16}\text{O}^+$
^{62}Ni	3,63	$^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}^+$, $^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$
^{64}Ni	0,93	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{32}\text{S}_2^+$
^{89}Y	100	$^{49}\text{Ti}^{40}\text{Ar}^+$, $^{54}\text{Fe}^{35}\text{Cl}^+$, $^{54}\text{Cr}^{35}\text{Cl}^+$
^{106}Cd	1,25	
^{108}Cd	0,89	
^{110}Cd	12,46	$^{39}\text{K}_2^{16}\text{O}^+$
^{111}Cd	12,80	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{39}\text{K}_2^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$, $^{54}\text{Fe}^{57}\text{Fe}^+$
^{112}Cd	24,13	$^{40}\text{Ca}_2^{16}\text{O}_2$, $^{40}\text{Ar}_2^{16}\text{O}_2$, $^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$
^{113}Cd	12,22	$^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{40}\text{Ca}_2^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}_2^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$, $^{96}\text{Ru}^{17}\text{O}^+$
^{114}Cd	28,73	$^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{98}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$
^{116}Cd	7,49	$^{100}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$
^{204}Pb	1,40	
^{206}Pb	24,10	$^{190}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$
^{207}Pb	22,10	$^{191}\text{Ir}^{16}\text{O}^+$
^{208}Pb	52,40	$^{192}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$
^{232}Th	100	
^{234}U	0,01	$^{194}\text{Pt}^{40}\text{Ar}^+$
^{235}U	0,72	$^{195}\text{Pt}^{40}\text{Ar}^+$
^{238}U	99,27	$^{198}\text{Hg}^{40}\text{Ar}^+$, $^{237}\text{Np}^1\text{H}^+$

21.2. Vyhodnocení kalibračních závislostí pro jednotlivé izotopy prvků

Pro vyhodnocení kalibračních závislostí byla sestrojena šestibodová kalibrační křivka s ekvidistantním rozložením koncentračních hladin, 1, 10, 20, 30, 40 a 50 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ každého prvku. Každá koncentrace byla připravena a změřena třikrát. Následně byly kalibrační křivky vyhodnoceny dle normy ČSN 8466-1. Dle této normy jsou získaná data podrobena jak testu homogenity rozptylu, tak testu linearity, součástí je také vyznačení pásů spolehlivosti. Tato norma neobsahuje metodiku výpočtu detekčního limitu, a proto byl detekční limit vypočten podle metodiky IUPAC ($X_{3\sigma}$), dále výpočtem dle Grahama a (X_D^β) a následně výpočtem dle Millera (X_m). Metodiky výpočtů detekčních limitů jsou podrobně uvedeny v experimentální části této práce.

Rovnice regrese pro kalibrační závislosti jsou uvedeny v tabulce č. 3, pro názornou ukázkou byl vybrán ^{51}V , jehož kalibrační závislost je uvedena graficky na obrázku č. 6.

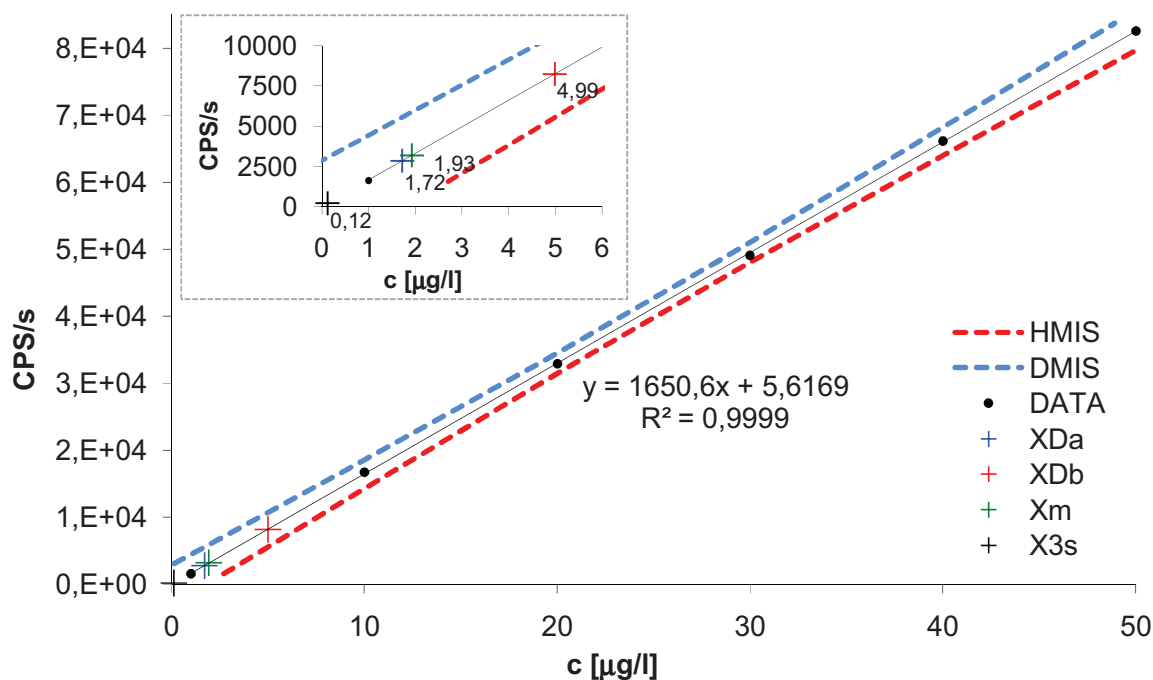
Tabulka 3. Rovnice regrese pro jednotlivé analyty

$Y = ax + b$	Rovnice regrese		Korelační koeficient
	a	b	
^9Be	71,310	4,9583	1,0000
^{51}V	1650,6	5,6169	0,9999
^{59}Co	4612,8	-58,440	0,9999
^{60}Ni	1381,7	430,89	1,0000
^{89}Y	2478,2	-32,559	0,9999
^{111}Cd	649,86	26,321	1,0000
^{208}Pb	10002	3158,9	0,9999
^{232}Th	9857,0	-3727,8	0,9999
^{238}U	10401	-784,28	1,0000

Testované hodnoty PG_1 pro jednotlivé prvky uvedené v tabulce č. 4 jsou menší než tabelované hodnoty $F_{f1;f2;0,99}$, takže rozdíly mezi testovanými rozptyly nejsou významné. Jelikož jsou rozptyly homogenní, lze tedy v těchto případech aplikovat jednoduchou regresní analýzu. Požadované testované hodnoty pro testy linearity PG_2 , zahrnující porovnání hodnot směrodatných odchylek pro lineární a nelineární kalibrační funkci, byly porovnány s tabelovanou hodnotou F_2 . Také zde byly získány pro všechny prvky hodnoty nižší než je hodnota tabelovaná a lze tedy konstatovat, že nelineární kalibrační funkce nevedou k významně lepší těsnosti.

Tabulka 4. Přehled hodnot vypočtených z kalibračních křivek

	^9Be	^{51}V	^{59}Co	^{60}Ni	^{89}Y	^{111}Cd	^{208}Pb	^{232}Th	^{238}U
X_D^α	1,524	1,722	1,603	1,586	2,620	2,179	2,037	1,812	1,707
X_D^β	4,433	4,989	4,655	4,606	7,456	6,254	5,864	5,238	4,945
$X_{3\sigma}$	0,093	0,121	0,023	0,346	0,008	0,241	0,298	0,107	0,010
$X_{10\sigma}$	0,310	0,404	0,078	1,154	0,027	0,241	0,993	0,357	0,039
X_m	1,693	1,926	1,786	1,765	3,016	2,472	2,301	2,032	1,907
PG_1	0,0003	0,0003	0,0004	0,0007	0,0004	0,0003	0,0004	0,0003	0,0003
$F_{f1;f2;0,99}$	6,541	6,541	6,541	6,541	6,541	6,541	6,541	6,541	6,541
PG_2	0,527	0,094	0,077	0,019	0,099	0,006	0,579	0,790	0,325
F_2	2,673	2,673	2,673	2,673	2,673	2,673	2,673	2,673	2,673



Obr. č. 6: Kalibrační závislost pro ^{51}V s vyznačenou horní (HMIS) a dolní (DMIS) mezí intervalu spolehlivosti a experimentálními daty, včetně vypočtených detekčních limitů.

21.3. Vliv vnitřního standardu

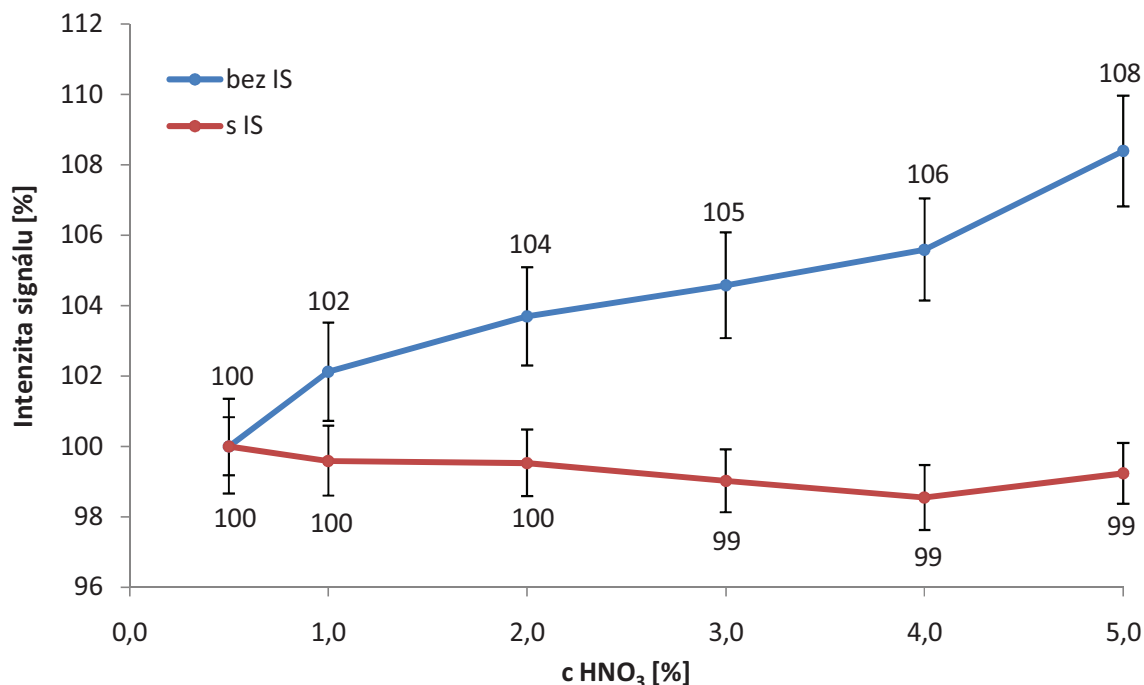
Vnitřní standard byl použit k odstranění nespektrálních interferencí pocházejících z několika možných zdrojů. Při následujících sorpcích byly používány roztoky tenzidů, které mění povrchové napětí kapalin a roztoky kyselin kvůli zachování stability kovů v roztoku. Optimalizovaná metoda bude aplikována na reálné vzorky vod, v nichž je předpoklad vyšších koncentrací matričních prvků.

Izotop prvek, který je použitelný jako vnitřní standard pro izotop sledovaného analytu, musí mít podobnou relativní atomovou hmotnost a hodnotou první ionizační energie, přehled použitých vnitřních standardů je uveden v tabulce č. 5. Důležitou podmínkou je, že prvky použité jako vnitřní standardy, by se neměly přirozeně vyskytovat v testovaných vzorcích vod. Pro všechna následující měření byl použit roztok vnitřních standardů o koncentraci $200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ každého prvku.

Tabulka 5. Přehled použitých vnitřních standardů pro jednotlivé sledované analyty.

Izotop analytu	Atomová hmotnost	Ionizační energie [eV]	Izotop vnitřního standardu	Atomová hmotnost	Ionizační energie [eV]
^9Be	9,01	9,32	^6Li	6,94	5,39
^{51}V	50,94	6,74	^{45}Sc	44,96	6,54
^{59}Co	58,93	7,86	^{72}Ge	76,61	7,88
^{60}Ni	58,69	7,63	^{72}Ge	76,61	7,88
^{89}Y	88,91	6,38	^{72}Ge	76,61	7,88
^{111}Cd	112,41	8,99	^{103}Rh	102,91	7,46
^{208}Pb	207,20	7,42	^{209}Bi	208,98	7,29
^{232}Th	232,04	6,95	^{209}Bi	208,98	7,29
^{238}U	238,03	6,08	^{209}Bi	208,98	7,29

Pro ukázkou grafické závislosti vlivu vnitřního standardu na intenzitu signálu ve zvyšujícím se prostředí kyseliny dusičné byl vybrán ^{51}V (obr. č. 7). Z této závislosti je patrný pozitivní vliv vnitřního standardu, kdy nekorigovaný signál se zvyšující se koncentrací roste až o 8 %, zatímco v přítomnosti vnitřního standardu není intenzita signálu závislá na zvyšující se koncentraci kyseliny dusičné.

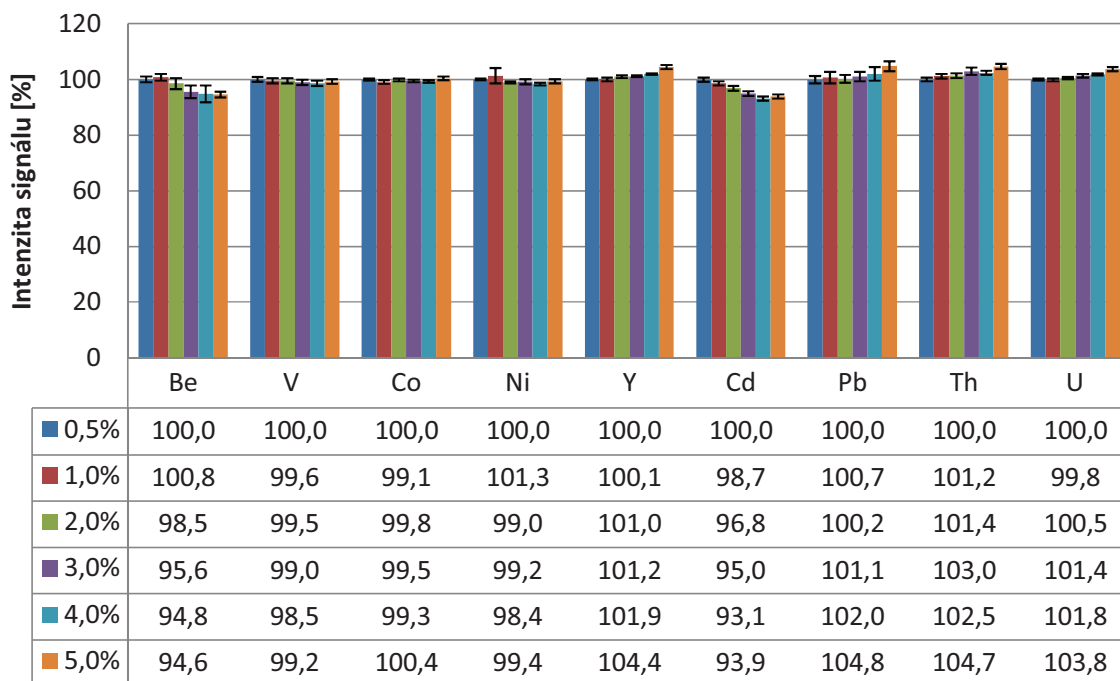


Obr. č. 7: Vliv vnitřního standardu na intenzitu signálu ^{51}V v prostředí zvyšující se koncentrace kyseliny dusičné. IS – vnitřní standard.

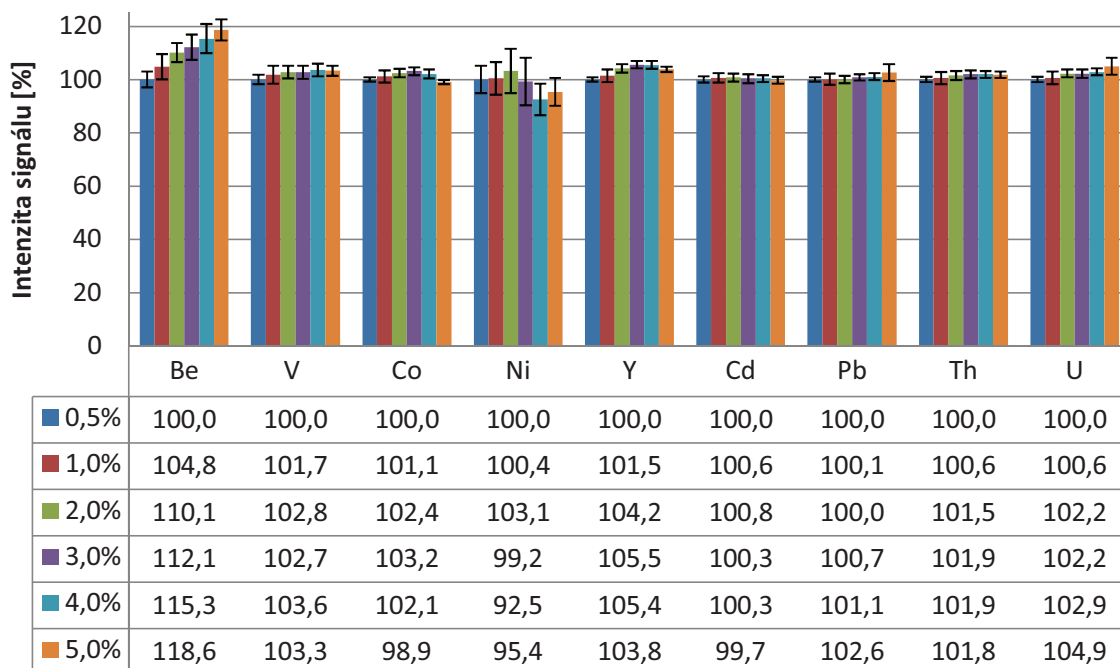
21.4. Vliv kyselin na intenzitu signálu

Ve vodném prostředí může docházet k sorpci anorganických analytů na povrch skleněných odměrných baněk. Z tohoto důvodu je nezbytné pracovat v mírně kyselém prostředí kvůli zachování stability kovů v roztoku. Současně se minerální kyseliny používají jako součást eluční směsi v optimálním sorpčním procesu. Pro tento účel byly testovány dvě minerální kyseliny HNO₃ a HCl. Vliv na intenzitu signálu ICP-MS byl testován pro šest koncentračních hladin v rozmezí 0,5 – 5% s využitím roztoku analytů o koncentraci 20 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ každého prvku.

Vliv všech testovaných koncentračních hladin kyseliny dusičné je zanedbatelný. U všech sledovaných prvků byla změna v intenzitě signálu zaznamenána do 5 %, kromě ^9Be a ^{111}Cd , u nichž 5% kyselina dusičná způsobila pokles intenzity signálu o 6 %. U kyseliny chlorovodíkové, došlo k výraznému nárůstu intenzity signálu v případě ^9Be , kde u 5% roztoku kyseliny došlo k nárůstu intenzity o 18 %. Naproti tomu bylo u ^{60}Ni u něhož intenzita klesla 7 %, u ostatních analytů nebyla zaznamenána změna intenzity signálu převyšující 5 %. Předpokládaná koncentrace kyselin u sorbovaných vzorků je v rozmezí 0,5 – 2%. Z tohoto důvodu je vliv kyselin na stanovení jednotlivých analytů zanedbatelný.



Obr. č. 8: Vliv koncentrace kyseliny dusičné na intenzitu signálu sledovaných analytů. Použité koncentrační hladiny kyseliny jsou 0,5%; 1,0%; 2,0%; 3,0%; 4,0% a 5,0%.

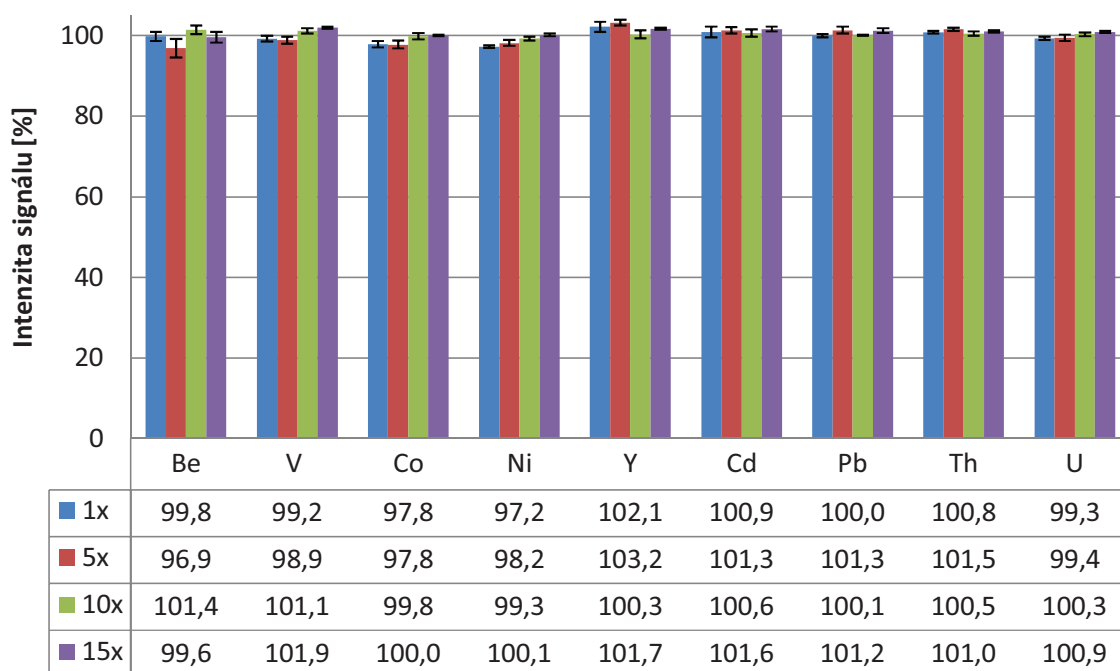


Obr. č. 9: Vliv koncentrace kyseliny chlorovodíkové na intenzitu signálu sledovaných analytů. Použité koncentrační hladiny kyseliny jsou 0,5%; 1,0%; 2,0%; 3,0%; 4,0% a 5,0%.

21.5. Vliv organických činidel na intenzitu signálu

Při sorpcích bylo zamýšleno sorbenty modifikovat různými organickými činidly pro zvýšení výtěžnosti sorpce sledovaných analytů. Z tohoto důvodu byly testovány různé koncentrace organických činidel na intenzitu signálu ICP-MS. Jako organická činidla byla vybrána

následující: APDC, 8-HQS, ALS a PAR. Všechna činidla byla testována ve čtyřech koncentračních hladinách: v 1, 5, 10 a 15-ti násobném hmotnostním nadbytku vůči všem sledovaným analytům, což odpovídá koncentracím $180 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, $900 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, $1800 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a $2700 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Změna intenzity signálu u žádného ze čtyř organických činidel při uvedených nadbytcích nepřesahuje hodnotu 5 % u žádného sledovaného analytu. Lze tedy konstatovat, že tento vliv je zanedbatelný. Pro představu je uveden na obr. č. 10 vliv koncentrace PAR na intenzitu signálu, jelikož jsou grafy pro zbylá organická činidla téměř totožné, nejsou zde uvedeny.



Obr. č. 10: Vliv koncentrace PAR na intenzitu signálu sledovaných analytů ve vodném prostředí. Použité koncentrační hladiny organického činidla jsou v hmotnostních nadbytcích vůči analytům 1x($180 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$); 5x($900 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$); 10x($1800 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) a 15x($2700 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$). Koncentrace sledovaných analytů byla $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ každého prvku.

21.6. Vliv matričních prvků na intenzitu signálu

Se záměrem aplikace optimálního sorpčního procesu na reálné vzorky vod, byly sledovány nejběžnější matriční prvky typické pro vodní zdroje. Testované matriční prvky byly podle přirozeného obsahu ve vodách, dohledáno v literatuře [186], rozděleny do tří skupin, u nichž byly testovány vždy tři koncentrační hladiny. V první skupině byl sledován hliník a železo a to v koncentracích 1, 10 a $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Ve skupině druhé byl pouze hořčík v koncentracích 10, 100 a $500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. V poslední skupině byl vápník, draslík a sodík, u nich byly testovány koncentrace 100, 500 a $1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Pro studium interferencí matričních prvků byly připraveny následující sady roztoků. V první sérii vzorků byly obsaženy pouze sledované analyty v koncentraci $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ každého prvku. Druhá série obsahovala mimo sledované analyty zmíněné koncentrace matričních prvků. Poslední série obsahovala v příslušných koncentracích pouze matriční prvky. Všechny připravené vzorky byly připraveny v prostředí 0,5% kyseliny dusičné.

Všechny roztoky byly proměřeny pomocí ICP-MS a naměřené hodnoty následně přepočteny na relativní signál (I_R) sledovaného analytu v závislosti na změně koncentrace matričních prvků podle následujícího vztahu:

$$I_R = \frac{I_{A+M} - I_M}{I_A - I_{BL}} \quad (17)$$

kde I_{A+M} je intenzita signálu analytů s maticí, I_M je intenzita signálu matrice, I_A je intenzita signálu analytů a I_{BL} je intenzita signálu blanku.

Tabulka 6. Vliv matričních prvků v uvedených koncentračních hladinách na intenzitu signálu sledovaných analytů. Hodnoty návratností sorpcí jsou uvedeny v %.

	c [mg·l ⁻¹]	⁹ Be	⁵¹ V	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁸⁹ Y	¹¹¹ Cd	²⁰⁸ Pb	²³² Th	²³⁸ U
Al³⁺	1	106±2	99±1	100±1	100±2	100±1	98±1	100±4	101±3	101±1
	10	104±3	101±1	101±1	101±2	100±2	98±1	102±5	103±3	98±1
	100	102±2	106±1	101±1	99±2	94±1	98±1	105±4	105±3	98±1
Fe³⁺	1	102±3	103±1	98±1	99±2	103±1	106±1	106±4	107±2	105±1
	10	99±3	100±2	96±2	97±3	102±2	107±2	105±4	108±3	106±2
	100	99±2	104±1	82±1	80±2	86±1	106±1	109±5	112±3	109±1
Mg²⁺	10	100±1	97±1	98±1	97±2	93±1	103±2	104±4	109±2	107±1
	100	97±1	98±1	98±1	95±2	93±2	102±1	106±4	115±3	113±1
	500	94±2	100±1	100±1	93±3	99±2	100±1	110±4	125±3	122±1
K⁺	100	97±2	95±2	91±1	89±2	97±2	108±2	105±4	110±3	108±1
	500	95±1	92±3	92±1	86±5	96±3	108±3	83±4	121±2	115±2
	1000	95±2	96±1	92±1	82±4	99±4	107±2	65±5	127±2	121±2
Na⁺	100	96±2	105±2	100±2	99±2	100±2	100±2	100±4	103±2	103±2
	500	98±2	106±2	101±1	99±1	102±1	99±1	103±4	107±1	107±1
	1000	96±1	104±12	101±1	98±1	102±1	97±1	104±4	109±1	110±1
Ca²⁺	100	99±1	99±1	101±2	99±3	100±1	102±1	103±4	105±1	104±2
	500	98±3	100±2	103±2	99±3	104±2	99±1	106±4	107±5	111±2
	1000	93±3	100±2	103±2	97±1	107±2	97±1	109±4	108±4	115±1

U ⁹Be, ⁵¹V a ¹¹¹Cd dochází ke změně intenzity signálu v rozsahu 8 % u všech koncentračních hladin všech testovaných matričních prvků. U ⁵⁹Co a ⁸⁹Y jsou zaznamenány změny intenzity signálu do 10 %, pouze u koncentrace 100 mg·l⁻¹ železa dochází k významnému poklesu intenzity signálu, a to až o 18 %. U téže koncentrace dochází k poklesu intenzity i u ⁶⁰Ni o 20 %, obdobný pokles je zaznamenán pro ⁶⁰Ni u všech koncentrací draslíku, kdy se pokles intenzity signálu pohybuje v rozmezí 11-18 %. Změna intenzity signálu u ²⁰⁸Pb se pohybuje v rozmezí 10 %, avšak u draslíku dochází k velmi výraznému poklesu, kdy při koncentraci draslíku 1000 mg·l⁻¹ klesla intenzita signálu o 35 %. Změna intenzity signálu u ²³²Th a ²³⁸U se pohybuje kolem 10 % pro všechny matriční prvky, s výjimkou nejvyšších testovaných koncentrací hořčíku a draslíku, kde dochází k nárůstu intenzity signálu až o 20 %.

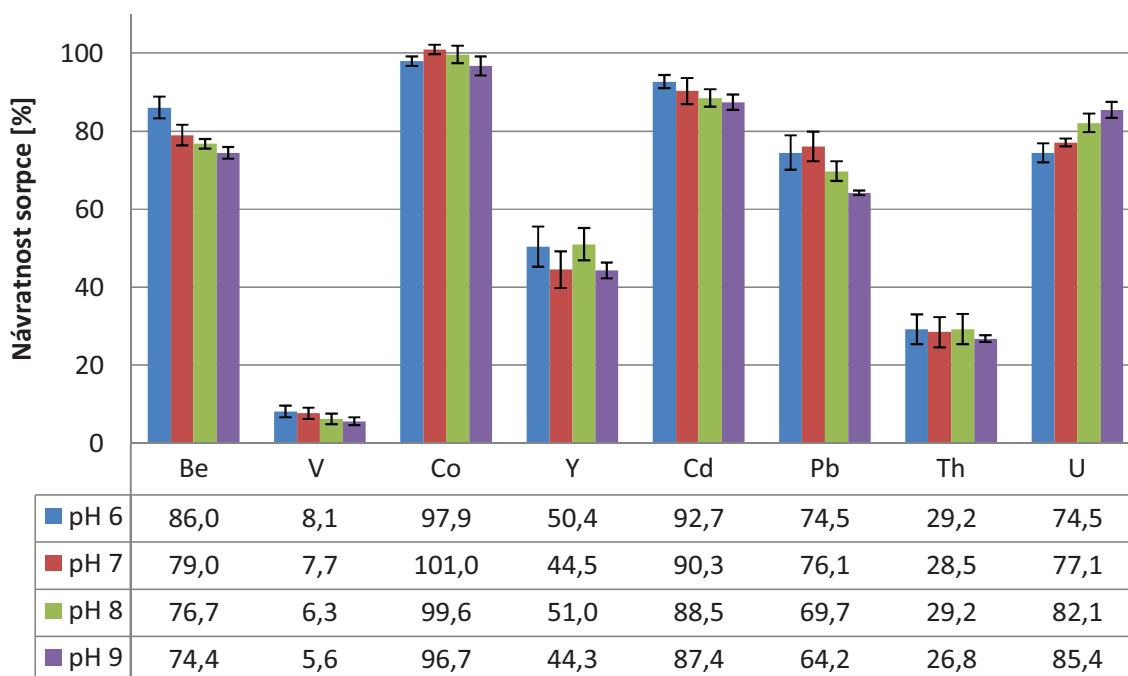
22. Optimalizace sorpčního procesu na sorbentu Silikagel-C18

V této kapitole disertační práce je pozornost věnována optimalizaci všech faktorů ovlivňujících výtěžnost sorpčního procesu na sorbentu Silikagel-C18. Pokud není řečeno jinak, objem sorbovaného roztoku byl ve všech případech 50 ml.

22.1. Vliv pH na účinnost sorpčního procesu

Na obr. č. 11 jsou zobrazeny návratnosti sorpce sledovaných analytů při různých hodnotách pH v rozsahu od 6 do 9. Při kondicionaci byl použit roztok 10 ml absolutního ethanolu a následně 10 ml destilované vody nastavené na příslušnou hodnotu pH. Sorpce probíhala vždy z celkového objemu 50 ml obsahující 20 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ standardu od každého analytu a 5-ti násobný hmotnostní nadbytek organického činidla PAR (900 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$). Eluce byla provedena 10 ml směsí ethanolu a acetonu v prostředí 0,2 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HNO_3 . Tato sorpce posloužila pouze pro rychlou orientaci, které hodnoty pH budou vhodné pro jednotlivé analyty.

Lze konstatovat, že prvky jako ^9Be , ^{111}Cd , ^{208}Pb budou mít vyšší výtěžnosti při nižším pH, nejvhodnější bude hodnota pH 6, jelikož se vzrůstající hodnotou pH klesají návratnosti sorpcí. U ^{51}V , ^{59}Co , ^{89}Y , ^{232}Th jsou návratnosti sorpcí podobné v celém rozmezí testovaných hodnot pH. Pro ^{238}U je vhodnější vyšší hodnota pH, jelikož se návratnost sorpce tohoto analytu se vzrůstající hodnotou pH zvyšuje, nejlépe se jeví hodnota pH 8 - 9. Z tohoto důvodu byly pro podrobnější testování optimálního sorpčního procesu vybrány dvě hodnoty pH 6 a pH 8.



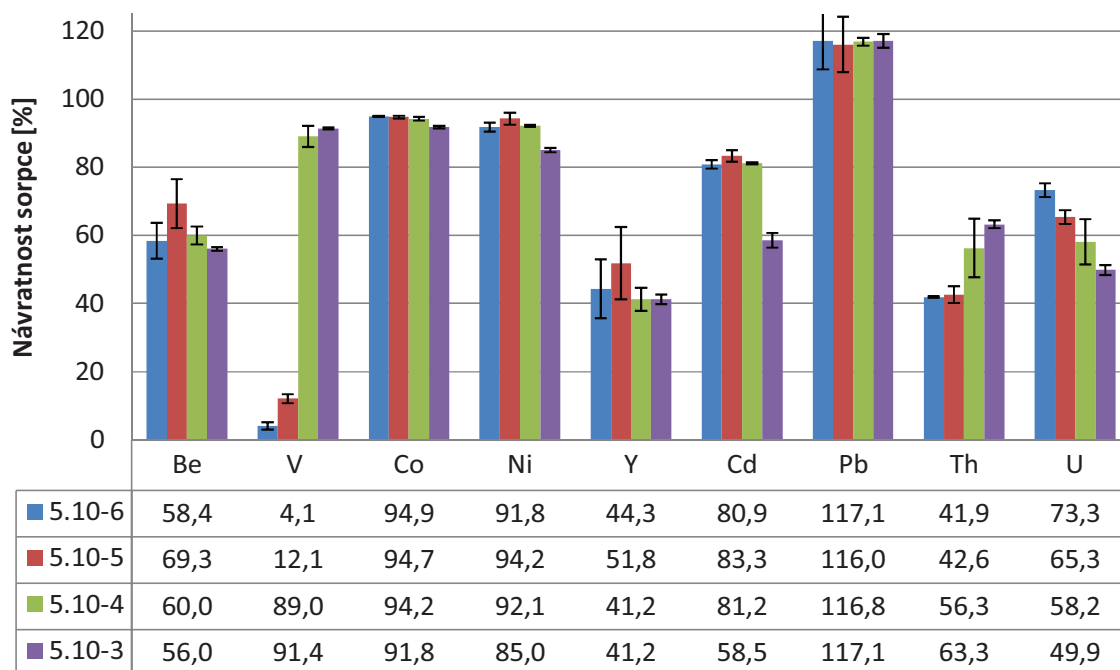
Obr. č. 11: Vliv pH na účinnost sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, poté 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH 6-9; Sorpce: 20 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ standardu (každého analytu) a 900 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při pH 6-9; Eluce: 10 ml směsí ethanolu a acetonu v prostředí 0,2 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HNO_3 .

Pozn. V grafu není uveden ^{60}Ni , jelikož došlo ke kontaminaci vzorku a výsledky byly pro tento prvek zkresleny.

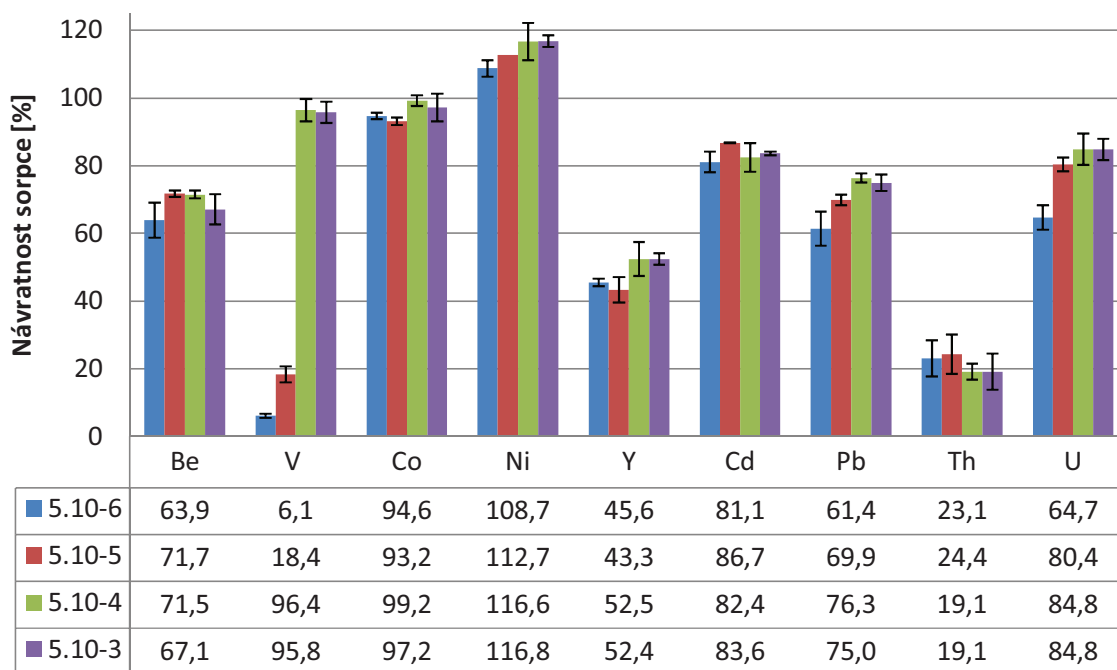
22.2. Vliv tenzidů na účinnost sorpce

Pro kondicionaci kolony se sorbentem byly využity různé roztoky tenzidů. Nejlepších výsledků bylo v případě tohoto sorbentu dosaženo při použití kationtových tenzidů, jakými jsou Septonex®, Ajatin nebo Zephyramin. Pro zjištění vhodné koncentrace kationtového tenzidu byl jako zastupitel vybrán Septonex®, který byl následně testován v těchto koncentračních hladinách: $5 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-4}$ a $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Všechny testované kationtové tenzidy se chovaly velice podobně.

Většina tenzidu je zachycena na sorbentu a je eluována až společně s analyty, kde pak dochází k interakci mezi tenzidem a použitou minerální kyselinou v eluční směsi. Použity byly dvě kyseliny a to HNO_3 a HCl , rozdíly lze posoudit z obr. č. 12 a obr. č. 13. Při porovnání obou kyselin je lepšího efektu, tedy vyšších návratností, dosaženo při použití kyseliny chlorovodíkové pro většinu analytů kromě ^{208}Pb a ^{232}Th . Pokud zaměříme pozornost na použité koncentrace tenzidu, lze z obr. č. 13 vyčíst, že koncentrace $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Septonexu® je optimální, jelikož zvyšuje retenci všech prvků s výjimkou ^{232}Th . Nejmarkantnější je nárůst u ^{51}V , kde se původní návratnost sorpce bez použití tenzidu pohybuje kolem 5 %, avšak po přidání kationtového tenzidu do kondicionačního kroku je návratnost téměř kvantitativní a dosahuje hodnoty až 99 %.



Obr. č. 12: Vliv koncentrace tenzidu Septonexu® na účinnost sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody při pH 8, 10 ml roztoku tenzidu o příslušné koncentraci s nastavenou hodnotou pH 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při pH 8; Eluce: 10 ml směsi ethanolu a acetonu 1:1 v prostředí $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{HNO}_3$.



Obr. č. 13: Vliv koncentrace tenzidu Septonexu® na účinnost sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody při pH 8, 10 ml roztoku tenzidu o příslušné koncentraci s nastavenou hodnotou pH 8; Sorpce: 20 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ standardu a 900 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při pH 8; Eluce: 10 ml směsi ethanolu a acetonu 1:1 v prostředí 0,2 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl.

Problém nastal v případě, kdy koncentrace tenzidu byla vyšší než $5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, kdy docházelo při odpaření eluátu a následném doplnění zbytku vzorku destilovanou vodou na konečný objem 10 ml ke vzniku jemné sraženiny, která musela být před samotnou analýzou odfiltrována na filtru s velikostí pórů 0,45 μm a to v případě použití obou kyselin. Proto byla dále testována možnost takto vzniklý zákal odstranit, v prvním případě přidávkem kyseliny chlorovodíkové před nezbytným odpařováním eluátu, aby bylo zabráněno případné hydrolýze. Ve druhém případě byl zbytek tenzidu oxidován přidávkem 500 μl peroxidu vodíku. Dále byly testovány další kationtové tenzidy použité v kondicionačním kroku. Proto byly testovány sorpce, které se od sebe lišily pouze použitým tenzidem v kondicionačním kroku. Samotná sorpce probíhala standardně z 50 ml s obsahem 20 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ standardu prvků a 900 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ PAR. Eluce byla provedena směsí ethanolu a acetonu v poměru 1:1 v prostředí 0,2 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl. Jednotlivé sorpce se lišily přidávkem koncentrované HCl nebo H_2O_2 před odpařováním eluátu.

Jednotlivé testované sorpce, jejichž výsledky jsou zobrazeny v obr. č. 14:

1) Kondicionace – 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody (pH = 8), 10 ml Septonexu® $5\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (pH = 8)

Sorpce – 20 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ standardu prvků + 900 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml (pH = 8)

Eluce – ethanol a aceton v poměru 1:1 v 0,2 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl, před odpařováním přidáno 120 μl koncentrované HCl

- i přesto byl vzorek zakalen a před samotným měřením musel být přefiltrován

2) Kondicionace – 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody (pH = 8), 10 ml Septonexu® $5\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (pH = 8)

Sorpce – 20 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ standardu prvků + 900 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml (pH = 8)

Eluce – ethanol a aceton v poměru 1:1 v 0,2 mol·l⁻¹ HCl, před odpařováním přidáno 120 µl koncentrovaného H₂O₂

- i přesto byl vzorek zakalen a před samotným měřením musel být přefiltrován

3) Kondicionace – 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody (pH = 8), 10 ml Ajatinu 5·10⁻⁴ mol·l⁻¹ (pH = 8)

Sorpce – 20 µg·l⁻¹ standardu prvků + 900 µg·l⁻¹ PAR v 50 ml (pH = 8)

Eluce – ethanol a aceton v poměru 1:1 v 0,2 mol·l⁻¹ HCl, před odpařováním přidáno 500 µl koncentrované HCl

- i přesto byl vzorek zakalen a před samotným měřením musel být přefiltrován

4) Kondicionace – 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody (pH = 8), 10 ml Ajatinu 5·10⁻⁴ mol·l⁻¹ (pH = 8)

Sorpce – 20 µg·l⁻¹ standardu prvků + 900 µg·l⁻¹ PAR v 50 ml (pH = 8)

Eluce – ethanol a aceton v poměru 1:1 v 0,2 mol·l⁻¹ HCl, před odpařováním přidáno 500 µl koncentrovaného H₂O₂

- i přesto byl vzorek zakalen a před samotným měřením musel být přefiltrován

5) Kondicionace – 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody (pH = 8), 10 ml Zephyraminu 5·10⁻⁴ mol·l⁻¹ (pH = 8)

Sorpce – 20 µg·l⁻¹ standardu prvků + 900 µg·l⁻¹ PAR v 50 ml (pH = 8)

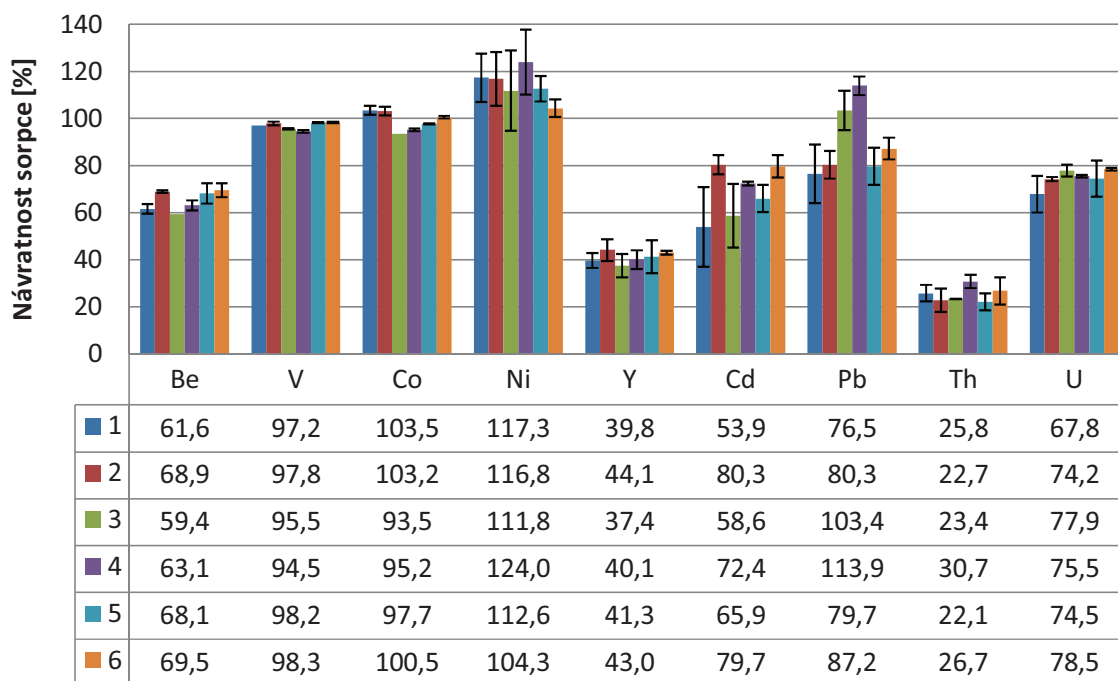
Eluce – ethanol a aceton v poměru 1:1 v 0,2 mol·l⁻¹ HCl

6) Kondicionace – 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody (pH = 8), 10 ml Zephyraminu 5·10⁻⁴ mol·l⁻¹ (pH = 8)

Sorpce – 20 µg·l⁻¹ standardu prvků + 900 µg·l⁻¹ PAR v 50 ml (pH = 8)

Eluce – ethanol a aceton v poměru 1:1 v 0,2 mol·l⁻¹ HCl, před odpařováním přidáno 500 µl koncentrované HCl

Po přidavcích peroxidu vodíku nebo koncentrované kyseliny HCl v přítomnosti tenzidů Septonexu[®] nebo Ajatinu v kondicionačním kroku nebyl zákal odstraněn ani v jednom případě, tedy v sorpcích označených jako 1-4 (obr. č. 14). Takto připravené vzorky musely být před měřením filtrovány, čímž docházelo ke vzniku výsledků s relativně vysokou směrodatnou odchylkou, proto bylo od používání těchto tenzidů upuštěno. Byl proto testován další kationtový tenzid Zephyramin, který žádný zákal nezpůsobil. Proto byl pro následující sorpce, tedy pokud je v kondicionačním kroku uvedeno použití tenzidu, používán právě Zephyramin v potřebné koncentraci 5·10⁻⁴ mol·l⁻¹. Jelikož v případě jeho použití odpadá následná filtrace finálního vzorku a případné vnášení chyby způsobené další manipulací se vzorkem.



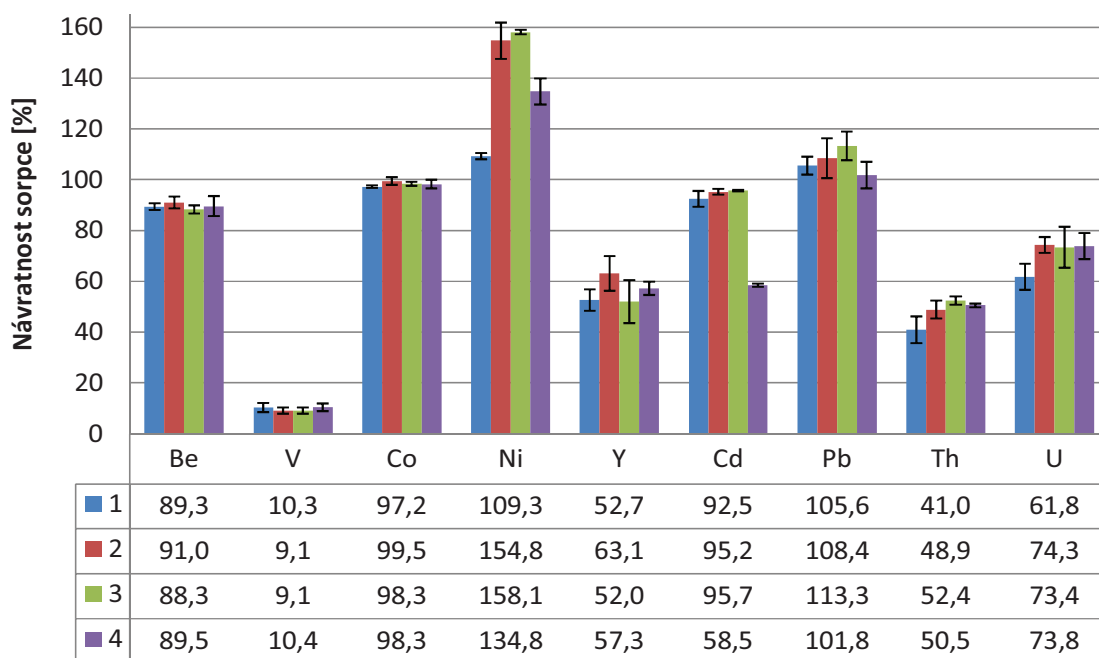
Obr. č. 14: Vliv různých podmínek sorpce za účelem odstranění zákalu, podrobné podmínky jsou popsány v předchozím odstavci.

22.3. Vliv eluční směsi

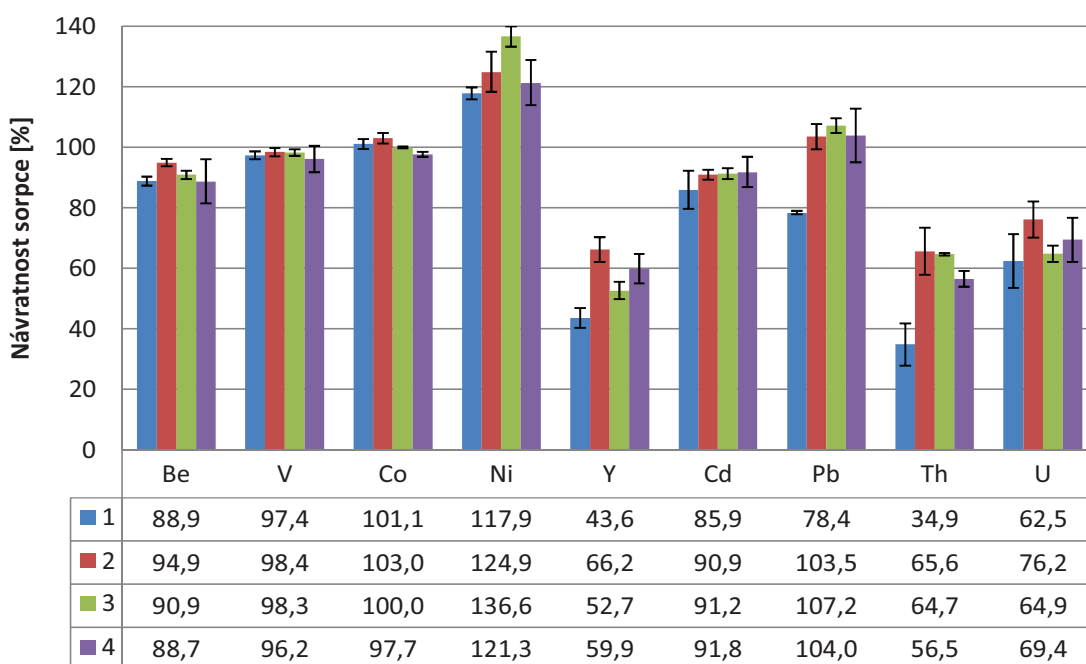
Ve všech případech byla použita směs organického rozpouštědla (aceton, etanol) a minerální kyseliny (HCl, HNO₃ - byla v tomto podrobnějším testování vyloučena z důvodu její interakce s kationovým tenzidem použitým v kondicionálním kroku, jak již bylo uvedeno výše). Z tohoto důvodu byly testovány různé poměry acetonu a ethanolu v různě koncentrovaném prostředí HCl. Koncentrace kyseliny byla testována v rozmezí 0,5-1 mol·l⁻¹, vyšší koncentrace kyseliny nebyla testována z důvodu doporučené maximální koncentrace kyseliny ve vzorku pro rutinní stanovení na ICP-MS (kde by koncentrace kyseliny měla dosahovat maximální hodnoty 5 %). Testované eluční směsi měly následující složení:

- 1) Směs acetonu a ethanolu v poměru 1:1 v prostředí 0,5 mol·l⁻¹ HCl
- 2) Směs acetonu a ethanolu v poměru 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl
- 3) Směs acetonu a 1 mol·l⁻¹ HCl v poměru 1:1
- 4) Směs ethanolu a 1 mol·l⁻¹ HCl v poměru 1:1

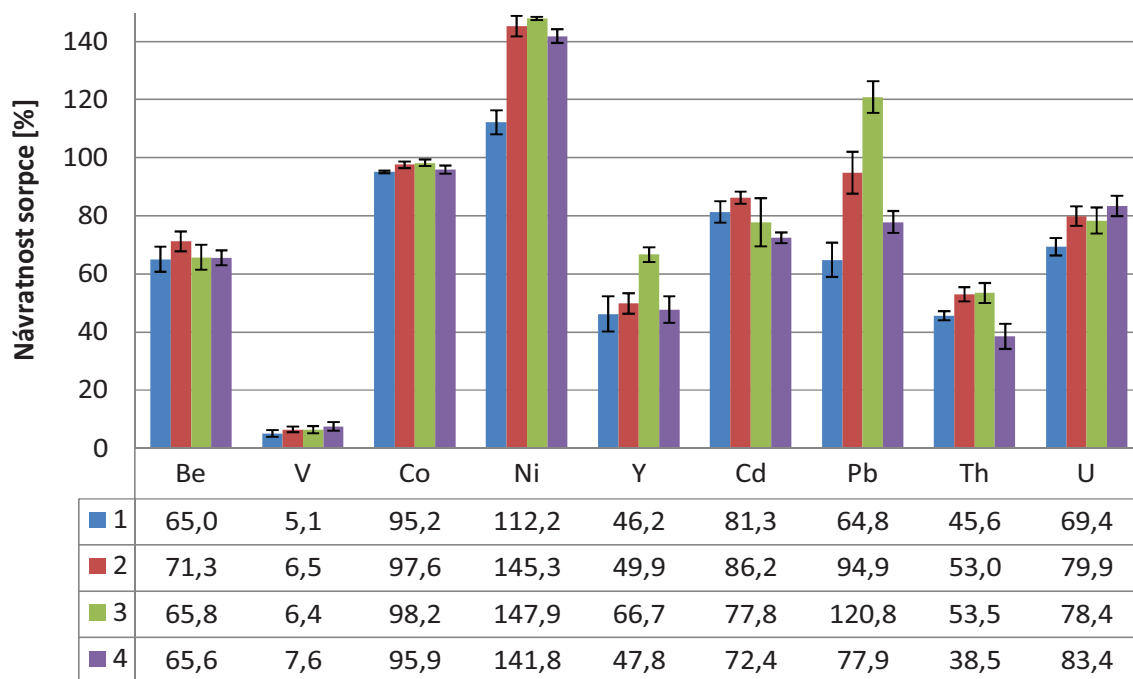
Sorpce byly provedeny v přítomnosti i nepřítomnosti kationového tenzidu vzhledem k tomu, že některé prvky vykazují nepatrně lepší sorpci bez přítomnosti tenzidu (např. ⁹Be a ¹¹¹Cd). Dále byly eluční směsi testovány pro dvě hodnoty pH 6 a pH 8 na základě rozdílné účinnosti sorpce pro jednotlivé analyty při různých hodnotách pH.



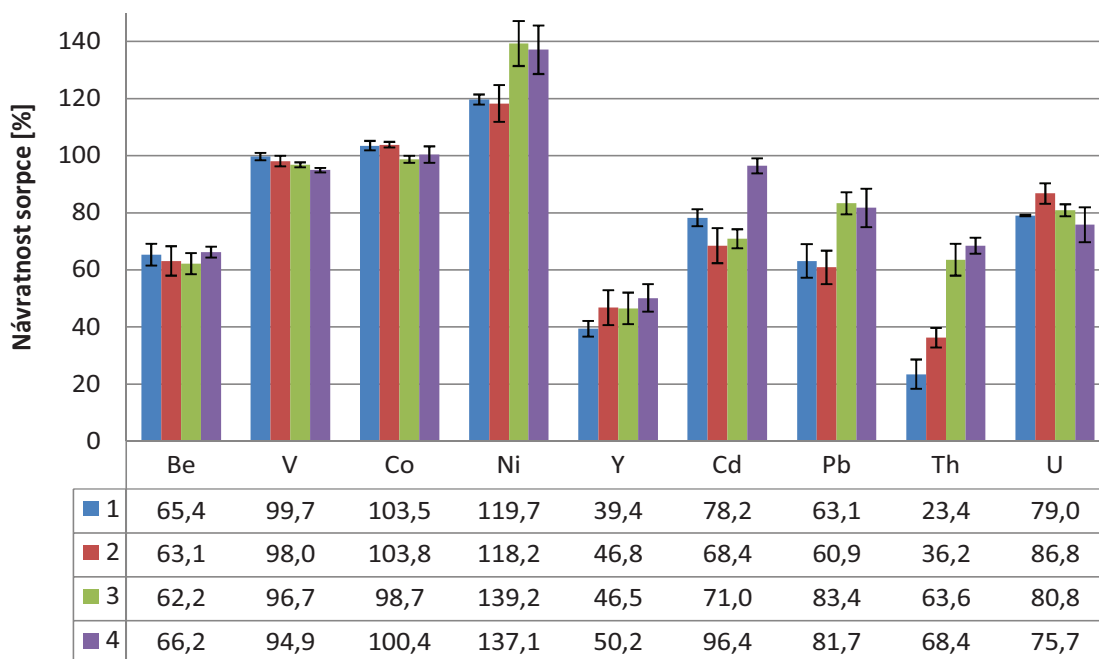
Obr. č. 15: Vliv eluční směsi. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH 6; Sorpce: $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při pH 6; Eluce: čísla určují použitou eluční směs, jejíž složení je popsáno v textu.



Obr. č. 16: Vliv eluční směsi. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH 6, 10 ml $5\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu pH 6; Sorpce: $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při pH 6; Eluce: čísla určují použitou eluční směs, jejíž složení je popsáno v textu.



Obr. č. 17: Vliv eluční směsi. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH 8; Sorpce: $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při pH 8; Eluce: čísla určují použitou eluční směs, jejíž složení je popsáno v textu.



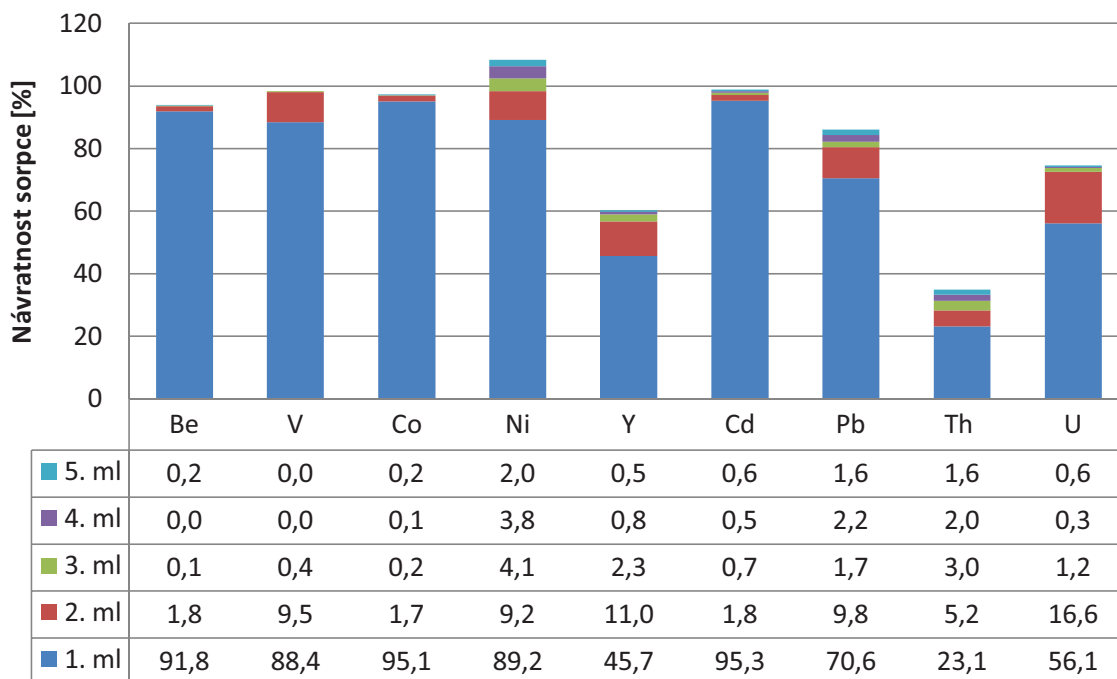
Obr. č. 18: Vliv eluční směsi. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH 8, 10 ml $5\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu pH 8; Sorpce: $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při pH 8; Eluce: čísla určují použitou eluční směs, jejíž složení je popsáno v textu.

U všech elučních směsí je dosaženo podobných výsledků, které se u některých analytů pohybují v rozpětí do 10 %, u některých analytů bylo rozpětí větší v rozmezí 20 – 30 % jako

např. u ^{60}Ni , ^{89}Y , ^{232}Th . I přesto byla pro optimální sorpční proces vybrána směs ethanolu a acetonu v poměru 1:1 v prostředí $1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl (která je v obr. č. 15-18 označena číslem 2), kde bylo dosaženo uspokojivých výsledků pro většinu sledovaných analytů, pro ^9Be 95 % (pH 6), ^{51}V 98 % (bez závislosti na hodnotě pH, podmínkou kvantitativní sorpce je přítomnost kationaktivního tenzidu), ^{59}Co 104 % (pH 8), ^{60}Ni 118 % (pH 8), ^{89}Y 66 % (pH 6), ^{111}Cd 91 % v přítomnosti tenzidu (bez použití tenzidu až 95 % při pH 6), ^{208}Pb 104 % (pH 6), ^{232}Th 66 % (pH 6) a ^{238}U 87 % (pH 8). Tato eluční směs byla použita pro všechna následující měření na tomto sorbentu.

22.4. Vliv použitého objemu eluční směsi

Byl testován objem eluční směsi nezbytný pro eluci všech analytů. Eluce byla provedena po 1 ml až do celkového objemu 10 ml. Každý ml byl samostatně odpařen a proměřen. Porovnáním provedené sorpce na obr. č. 16 a obr. č. 19 při stejné hodnotě pH, lze konstatovat, že u všech analytů bylo kvantitativní eluce dosaženo již v prvních třech ml eluční směsi, u ^{60}Ni bylo potřeba 5 ml, návratnost v tomto objemu se pohybovala v rozmezí 95-104 %. Pouze v případě ^9Be bylo dosaženo nižší hodnoty s porovnáním s normálně provedenou elucí a to o 9 %, ještě horší byla situace u ^{232}Th , kde bylo dosaženo postupnou elucí celkové návratnosti pouze 31 %, což je o 30 % méně než data získaná s normálně provedenou elucí 10 ml eluční směsi v jednom kroku.

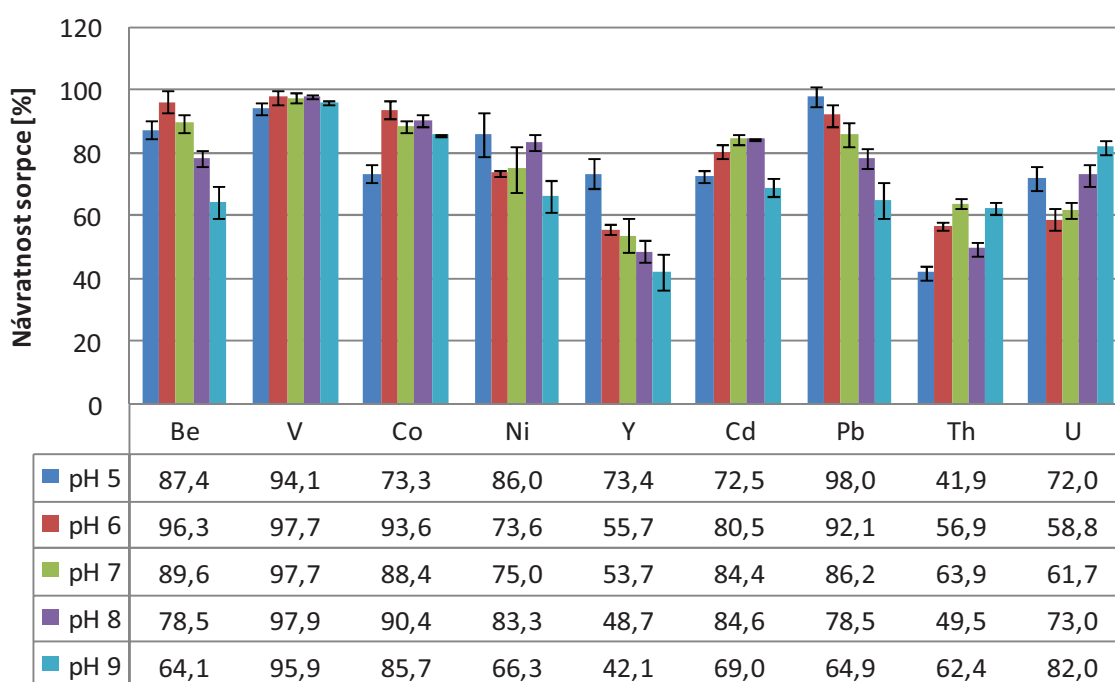


Obr. č. 19: Vliv použitého objemu eluční směsi. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH 6, 10 ml $5\cdot 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu pH 6; Sorpce: $20\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ standardu a $900\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ALS v 50 ml při pH 6; Eluce: směs acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl.

22.5. Vliv organických činidel na účinnost sorpce

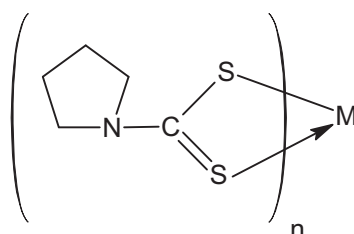
Organická činidla byla přidávána do sorbovaného roztoku za účelem zvýšení návratnosti sorpce pro sledované analyty, které s organickými činidly vytvářejí cheláty, případně iontové asociáty. Byla testována čtyři organická činidla: APDC, ALS, 8-HQS a PAR. Pro porovnání účinnosti jednotlivých činidel byly provedeny následující sorpce pro sledované analyty ve škále pH 5-9 v přítomnosti tenzidu. Následně pro dvě vybrané hodnoty pH 6 a 8 byly provedeny sorpce bez přítomnosti tenzidu s příslušným organickým činidlem v 5-ti nebo 10-ti násobném hmotnostním nadbytku ($900 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ nebo $1800 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$). Předpokládaná vazebná uspořádání sledovaných analytů s organickými činidly jsou naznačena na následujících obrázcích č. 21, 23, 25 a 27.

22.5.1. Vliv amonium pyrrolidindithiokarbamátu (APDC)



Obr. č. 20: Vliv pH v přítomnosti APDC. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu při daném pH; Sorpce: $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ APDC v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl.

U sorpce v přítomnosti APDC dochází se vzrůstající hodnotou pH k poklesu účinnosti sorpce v případě ^9Be 87 % $\rightarrow$ 64 %, ^{60}Ni 86 % $\rightarrow$ 66 %, ^{89}Y 73 % $\rightarrow$ 42 %, ^{208}Pb 98 % $\rightarrow$ 65 %, naopak je tomu u ^{59}Co 73 % $\rightarrow$ 90 %, ^{232}Th 42 % $\rightarrow$ 62 % a ^{238}U 72 % $\rightarrow$ 82 %, kdy s rostoucí hodnotou pH roste i účinnost sorpce. U ^{51}V se sorpce v celé testované škále pH pohybuje kolem 97 %, taktéž u ^{111}Cd je návratnost sorpce podobná v rozmezí pH 6-8 a pohybuje se kolem 84 % (pro pH 5 a pH 9 je návratnost nižší a dosahuje zhruba 70 %).



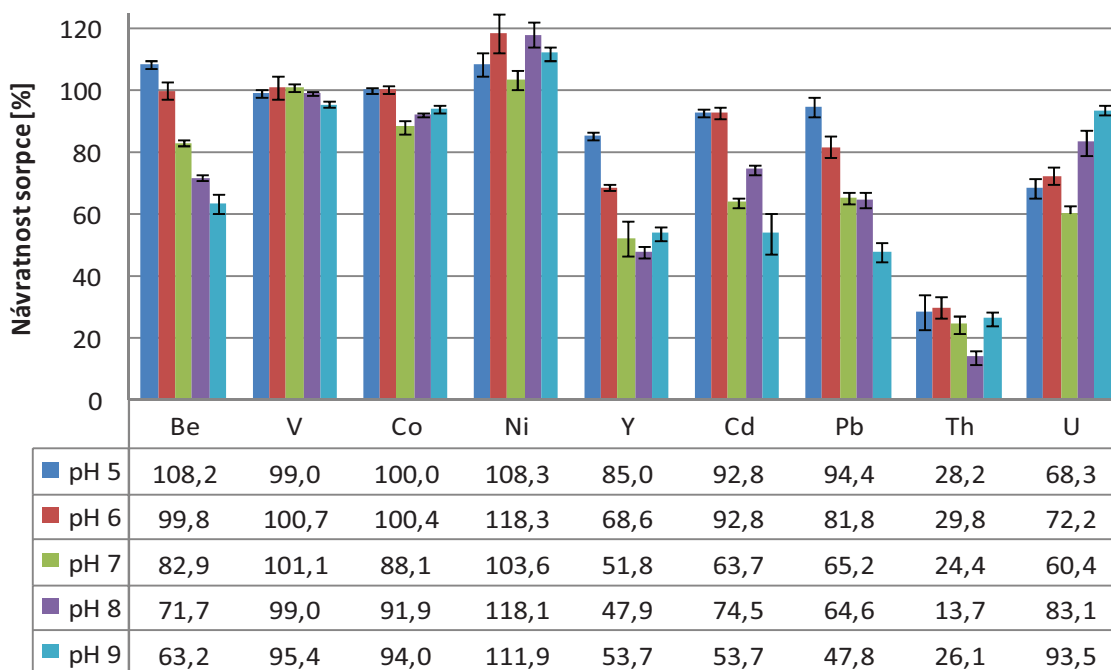
Obr. č. 21: Předpokládaná struktura komplexů analytů s APDC.

V přítomnosti 10-ti násobného hmotnostního nadbytku činidla APDC nebylo dosaženo vyšších návratností než v přítomnosti 5-ti násobného hmotnostního nadbytku, jak je patrné z tabulky č. 7.

Tabulka 7. Vliv hmotnostního nadbytku APDC na účinnosti sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a 5-ti násobný hmotnostní nadbytek ($900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) APDC nebo 10-ti násobný hmotnostní nadbytek ($1800 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) APDC; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

	5x hmotnostní nadbytek APDC				10x hmotnostní nadbytek APDC			
	pH = 6		pH = 8		pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
⁹ Be	96,3±3,7	94,7±1,9	78,5±2,6	71,8±2,9	96,9±2,1	97,4±1,2	73,4±4,4	75,9±2,6
⁵¹ V	97,7±2,0	10,0±1,0	97,9±0,5	8,9±0,5	99,0±0,5	10,4±0,8	100,1±1,3	10,3±0,5
⁵⁹ Co	93,6±2,9	87,9±2,5	90,4±1,9	88,4±1,4	100,4±1,5	96,1±1,2	92,3±2,0	91,1±1,3
⁶⁰ Ni	73,6±1,0	82,8±1,1	83,3±2,4	82,7±2,0	71,0±7,5	74,4±4,4	67,6±3,5	119,4±2,5
⁸⁹ Y	55,7±1,6	60,6±4,3	48,7±3,5	41,9±2,2	55,5±4,5	65,7±4,8	45,0±7,2	48,0±2,6
¹¹¹ Cd	80,5±2,2	90,0±1,9	84,6±0,4	85,3±1,5	81,6±1,5	89,8±2,9	82,2±1,5	89,9±1,1
²⁰⁸ Pb	92,1±3,3	89,0±1,9	78,5±3,2	68,7±1,9	89,9±1,8	86,7±2,6	81,3±4,1	63,3±2,9
²³² Th	56,9±1,4	52,2±2,5	49,5±2,3	42,3±1,2	51,1±2,4	46,6±3,3	44,5±3,3	37,4±1,6
²³⁸ U	58,8±3,4	54,9±0,8	73,0±3,4	69,5±1,9	51,7±5,9	63,3±2,8	66,5±7,9	85,4±1,9

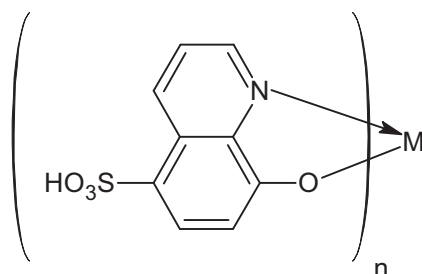
22.5.2. Vliv 8-hydroxy-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)



Obr. č. 22: Vliv pH v přítomnosti 8-HQS. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu při daném pH; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 8-HQS v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

Sorpce s použitím 8-HQS jsou na obr. č. 22. Zde také dochází k poklesu účinnosti sorpce s rostoucí hodnotou pH v celém testovaném rozsahu u ^9Be o 45 %, ^{59}Co o 6 %, ^{89}Y o 31 %, ^{111}Cd o 39 % a ^{208}Pb o 46 %. U některých analytů nedochází k výrazné změně v celé testované škále pH jako např. u ^{51}V , jehož návratnost se pohybuje kolem 100 % a ^{232}Th , u něhož se návratnost pohybuje pouze kolem 28 %. K výraznému nárůstu účinnosti sorpce s rostoucí hodnotou pH dochází pouze v případě ^{238}U a to z 68 % → 94 %.

V přítomnosti 10-ti násobného nadbytku činidla 8-HQS dochází k nepatrnému nárůstu účinnosti sorpce o 5 % v případě Co (pH 8), ^{111}Cd (pH 8) a ^{238}U (pH 8), o 8% ^{208}Pb (pH 8), o 15% u Y (pH 8) a u ^{232}Th dochází k nárůstu dokonce o 32 % (pH 8).



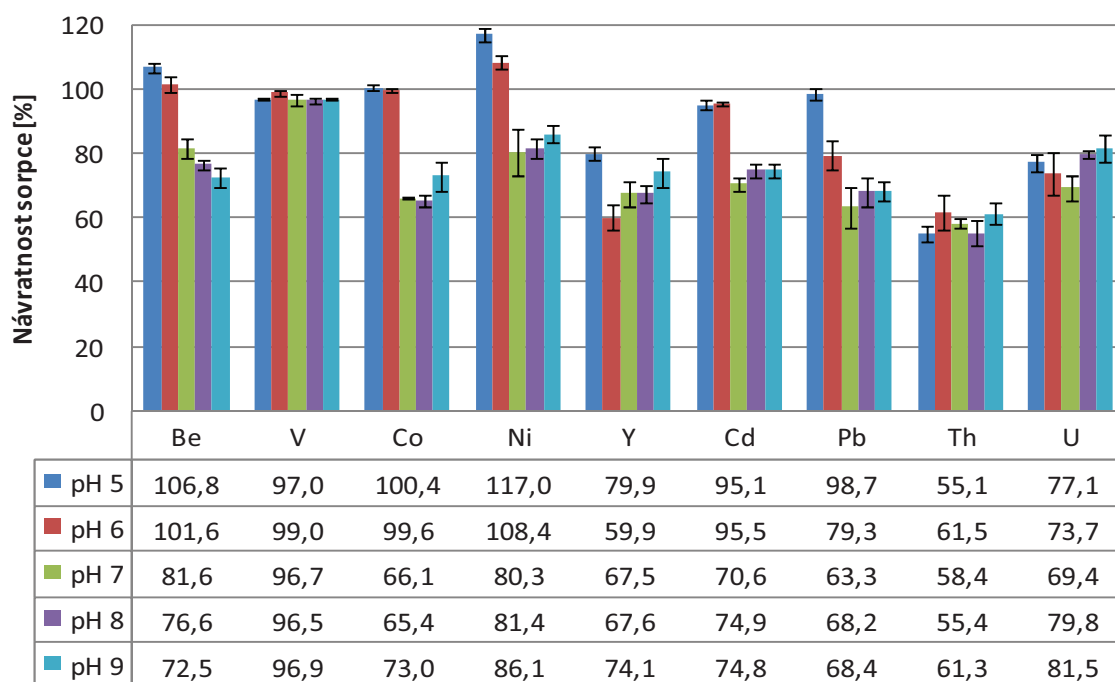
Obr. č. 23: Předpokládaná struktura komplexů analytů s 8-HQS.

Tabulka 8. Vliv hmotnostního nadbytku 8-HQS na účinnosti sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a 5-ti násobný hmotnostní nadbytek ($900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) 8-HQS nebo 10-ti násobný hmotnostní nadbytek ($1800 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) 8-HQS; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

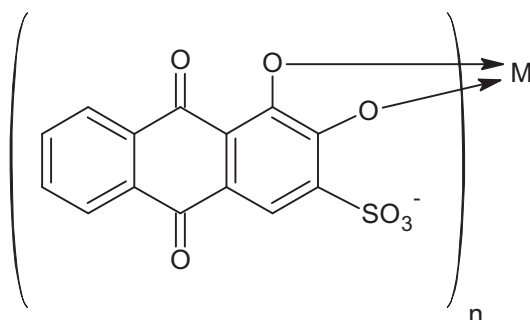
	5x hmotnostní nadbytek 8-HQS				10x hmotnostní nadbytek 8-HQS			
	pH = 6		pH = 8		pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
⁹ Be	99,8±2,7	94,2±0,6	71,7±0,9	76,5±0,8	99,0±0,1	93,9±3,0	71,1±2,4	71,7±2,2
⁵¹ V	100,7±3,7	9,4±1,3	99,0±0,4	10,6±1,1	95,5±0,6	8,7±1,6	102,1±3,0	8,6±0,9
⁵⁹ Co	100,4±1,1	79,5±2,3	91,9±0,6	7,4±1,4	97,7±0,9	36,1±2,8	96,1±0,2	2,3±0,2
⁶⁰ Ni	118,3±6,4	30,0±1,3	118,1±4,1	10,5±1,1	84,8±1,6	16,6±1,6	119,3±1,3	5,2±1,5
⁸⁹ Y	68,6±1,0	48,1±5,9	47,9±1,8	49,4±0,5	67,9±2,4	65,9±2,2	59,4±6,0	58,8±1,9
¹¹¹ Cd	92,8±1,9	91,9±1,4	74,5±1,5	69,8±2,2	91,5±1,2	91,6±1,2	80,0±1,1	52,6±1,0
²⁰⁸ Pb	81,8±3,6	81,9±6,7	64,6±2,4	60,5±7,3	89,7±4,0	83,5±3,8	73,3±4,3	76,4±1,6
²³² Th	29,9±3,6	24,3±1,6	13,7±2,2	48,6±2,3	46,3±4,0	50,5±2,2	46,1±3,0	56,9±2,3
²³⁸ U	72,2±2,9	69,1±7,7	83,1±4,3	80,5±7,2	76,3±4,7	75,7±1,7	88,4±2,3	88,8±1,3

22.5.3. Vliv sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny (ALS)

Účinnosti sorpcí v přítomnosti činidla ALS jsou na obr. č. 24. Opět dochází k poklesu návratnosti sorpcí s rostoucí hodnotou pH u ⁹Be, pokles ze 107 % → 73 %, u ⁵⁹Co 100 % → 73 %, ⁶¹Ni 117 % → 86 %, ¹¹¹Cd 95 % → 75 % a ²⁰⁸Pb 99 % → 68 %. Opět u ⁵¹V se účinnost sorpce nemění a zůstává stejná v celé testované škále pH, hodnota se pohybuje kolem 97 %. Obdobná je situace u ²³²Th, kdy se sorpce pohybuje kolem 58 %. S rostoucí hodnotou pH roste návratnost sorpce v případě ²³⁸U 77 % → 82 %. V případě ⁸⁹Y dochází nejprve k poklesu návratnosti s rostoucí hodnotou pH 80 % → 60 % a následně k opětovnému nárůstu návratnosti s pokračujícím nárůstem hodnoty pH 60 % → 74 %.



Obr. č. 24: Vliv pH v přítomnosti ALS. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu při daném pH; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ALS v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.



Obr. č. 25: Předpokládaná struktura komplexů analytů s ALS.

V přítomnosti 10-ti násobného hmotnostního nadbytku ALS dochází v porovnání s použitím 5-ti násobného hmotnostního nadbytku k nárůstu návratností sorpcí u ^{59}Co o 32 % (pH 8), ^{60}Ni o 25 % (pH 8), ^{89}Y a ^{111}Cd o 10 % (pH 8), u ^{89}Y o 8 % (pH 6), ^{232}Th a ^{238}U o 6 % (pH 8), u ^{238}U o 6 % i při pH 6.

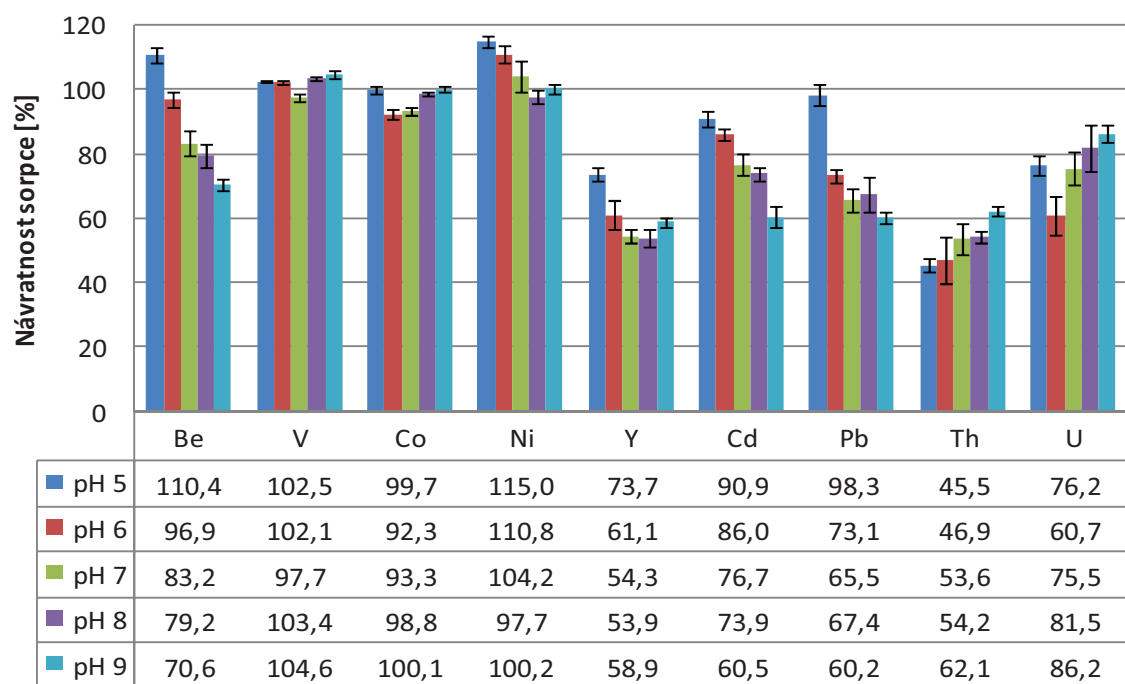
Tabulka 9. Vliv hmotnostního nadbytku ALS na účinnosti sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 5-ti násobný hmotnostní nadbytek (900 µg·l⁻¹) ALS nebo 10-ti násobný hmotnostní nadbytek (1800 µg·l⁻¹) ALS; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl.

	5x hmotnostní nadbytek ALS				10x hmotnostní nadbytek ALS			
	pH = 6		pH = 8		pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
⁹ Be	101,6±2,5	100,3±1,8	76,6±1,7	69,1±6,1	101,8±2,7	101,6±2,0	80,9±4,2	80,6±2,1
⁵¹ V	99,0±1,0	11,2±1,1	96,5±0,7	9,7±0,8	100,2±1,2	13,7±0,9	100,5±1,0	10,6±0,7
⁵⁹ Co	99,6±0,6	98,3±1,1	65,4±2,0	79,9±2,9	102,8±0,9	102,1±0,6	96,7±2,3	96,0±1,6
⁶⁰ Ni	108,4±2,0	119,7±2,3	81,5±3,1	80,6±2,7	113,0±2,3	108,0±1,1	107,0±4,8	107,2±3,1
⁸⁹ Y	59,9±3,9	60,5±4,0	67,6±2,7	51,3±3,9	67,7±4,5	62,6±2,9	77,9±2,6	62,8±2,9
¹¹¹ Cd	95,5±0,4	95,6±0,9	74,9±2,2	84,9±2,1	94,8±2,8	97,8±0,9	85,2±1,9	86,3±2,1
²⁰⁸ Pb	79,3±4,6	81,8±1,1	68,2±4,6	75,6±3,5	79,3±4,1	87,7±3,4	71,8±1,6	80,2±0,9
²³² Th	61,6±5,5	66,7±2,3	55,4±4,1	48,9±0,9	57,7±1,7	57,1±2,7	61,4±3,6	34,9±2,2
²³⁸ U	73,7±6,6	70,4±1,5	79,8±1,5	89,8±3,7	67,7±3,3	75,1±2,4	72,2±4,8	84,1±1,3

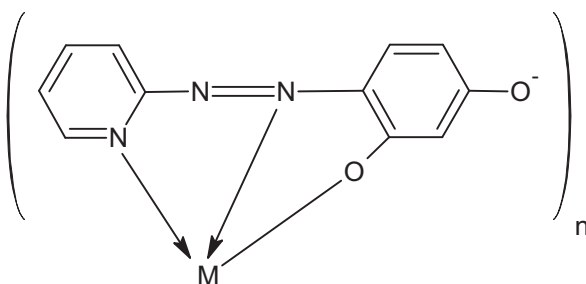
22.5.4. Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)

Sorpce s použitím činidla PAR jsou na obr. č. 26. S rostoucí hodnotou pH byl zaznamenán pokles návratností sorpce u ⁹Be 110 % → 71 %, ⁶⁰Ni 115 % → 100 %, ⁸⁹Y 74 % → 59 %, ¹¹¹Cd 91 % → 61 % a ²⁰⁸Pb 98 % → 60 %. Naopak k nárůstu účinnosti sorpce s rostoucí hodnotou pH dochází u ²³²Th 46 % → 62 % a ²³⁸U 76 % → 86 %. U ⁵¹V a ⁵⁹Co se návratnosti sorpcí v testovaném rozpětí hodnot pH významně nemění, pro ⁵¹V se návratnosti pohybují kolem 102 % a pro ⁵⁹Co kolem 98 %.

V případě použití 10-ti násobného hmotnostního nadbytku v porovnání s 5-ti násobným hmotnostním nadbytkem dochází k výraznému poklesu návratnosti u ¹¹¹Cd o 77 % (pH 6) u pH 8 dochází k poklesu u téhož analytu pouze o 13 %. K poklesu dochází i u ²³²Th o 12 % (pH 6) a 14 % (pH 8). Naopak k nárůstu dochází u ²³⁸U o 10 % (pH 6) a u ⁶⁰Ni o 40 % (pH 6) a o 64 % (pH 8). Avšak hodnoty návratností pro ⁶⁰Ni jsou zkresleny kontaminací.



Obr. č. 26: Vliv hodnoty pH v přítomnosti PAR. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu při daném pH; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.



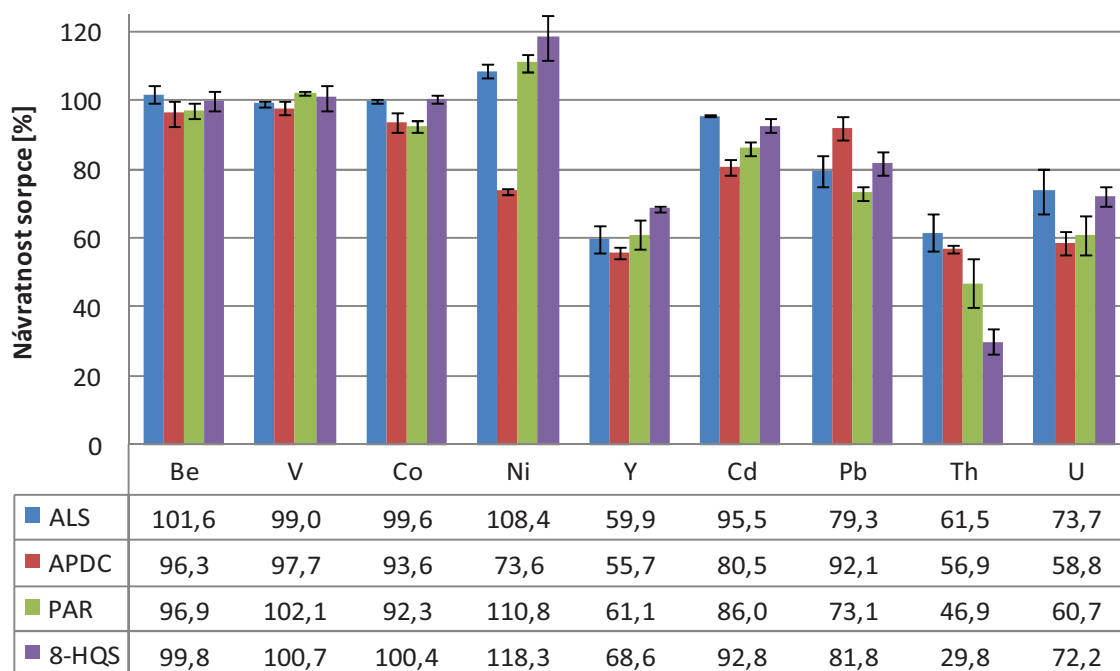
Obr. č. 27: Předpokládaná struktura komplexů analytů s PAR.

Tabulka 10. Vliv hmotnostního nadbytku PAR na účinnosti sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a 5-ti násobný hmotnostní nadbytek ($900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) PAR nebo 10-ti násobný hmotnostní nadbytek ($1800 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) PAR; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

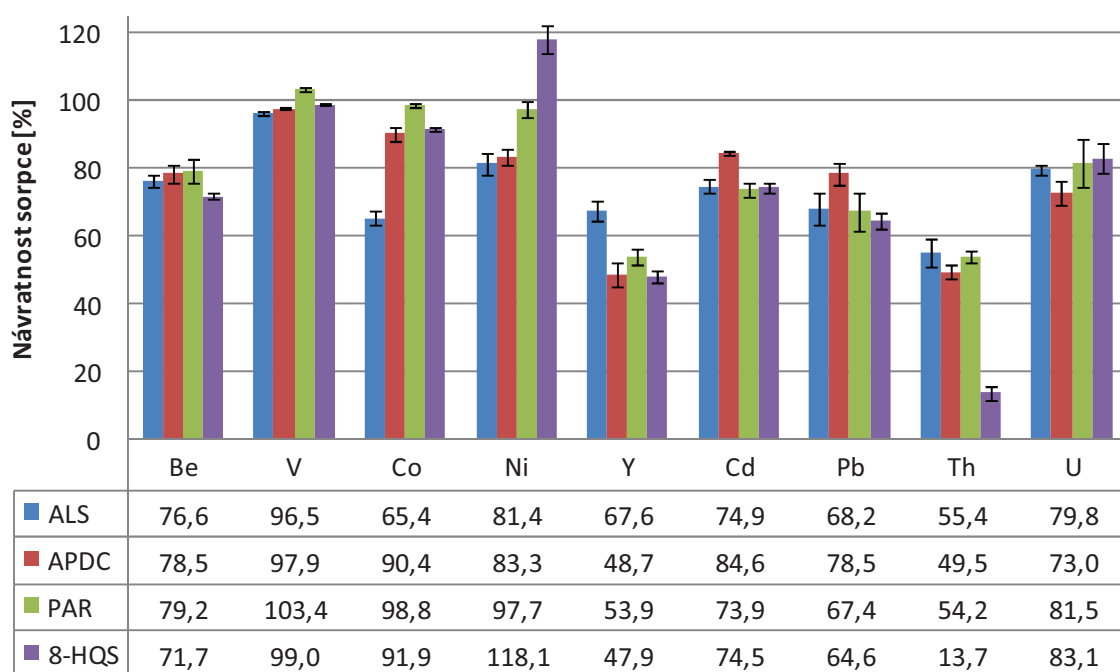
	5x hmotnostní nadbytek PAR				10x hmotnostní nadbytek PAR			
	pH = 6		pH = 8		pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
⁹ Be	96,9±2,3	91,7±1,7	79,2±3,7	73,1±2,2	91,2±2,0	97,3±1,6	76,0±1,6	72,7±2,7
⁵¹ V	102,1±0,5	90,2±1,7	103,4±0,5	47,3±3,8	97,1±1,0	93,3±0,4	99,1±0,8	50,3±2,4
⁵⁹ Co	92,3±1,7	99,7±0,6	98,8±0,7	97,0±0,4	98,2±1,5	98,6±1,4	99,0±0,8	90,0±1,6
⁶⁰ Ni	110,8±2,6	145,6±3,6	97,7±2,3	144,8±1,9	158,7±1,8	156,0±1,4	162,3±2,4	150,0±2,2
⁸⁹ Y	61,1±4,4	56,0±2,3	53,9±2,5	57,1±1,3	57,1±1,9	57,8±0,5	54,6±3,3	50,0±2,5
¹¹¹ Cd	86,1±2,1	33,8±2,0	73,9±2,1	82,1±2,9	9,4±1,7	17,0±2,2	60,9±1,8	76,7±2,0
²⁰⁸ Pb	73,1±2,1	59,3±1,6	67,4±5,7	56,8±1,6	71,8±0,6	76,6±1,3	66,7±1,1	65,4±1,5
²³² Th	46,9±6,0	62,1±1,5	54,2±1,8	53,8±2,5	34,6±2,7	75,8±0,5	39,5±2,5	72,0±2,4
²³⁸ U	60,7±5,8	70,7±2,1	81,5±7,2	86,0±4,2	70,3±2,0	66,5±0,8	80,2±2,1	79,3±1,3

22.2.5. Souhrn vlivu organických činidel na účinnost sorpce

Na základě proměření návratností sorpcí v široké škále hodnot pH 5-9 pro všechna činidla, byla potvrzena správnost dvou zvolených hodnot pH pro další testování návratností sorpcí všech analytů. Pro ⁹Be, ⁵¹V, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ¹¹¹Cd a ²⁰⁸Pb je vhodná hodnota pH 6 a pro ⁸⁹Y, ²³²Th a ²³⁸U hodnota pH 8, návratnosti sorpcí pro tyto hodnoty pH jsou uvedeny na obr. č. 28 a 29. Návratnosti sorpcí se u některých analytů liší pouze o 10 %, ale samozřejmě u některých analytů jsou rozdíly markantnější v rozmezí 20-30 %. Při zohlednění nejvyšších návratností pro většinu sledovaných analytů se nejlépe osvědčilo organické činidlo ALS, proto bylo pro další podrobnější testování sorpcí zvoleno právě toto činidlo v pětinasobném hmotnostním nadbytku, což odpovídá koncentraci $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$.



Obr. č. 28: Porovnání návratností sorpcí v přítomnosti různých organických činidel. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody při pH 6, poté 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku tenzidu Zephyraminu pH 6; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ PAR v 50 ml při pH 6; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl.

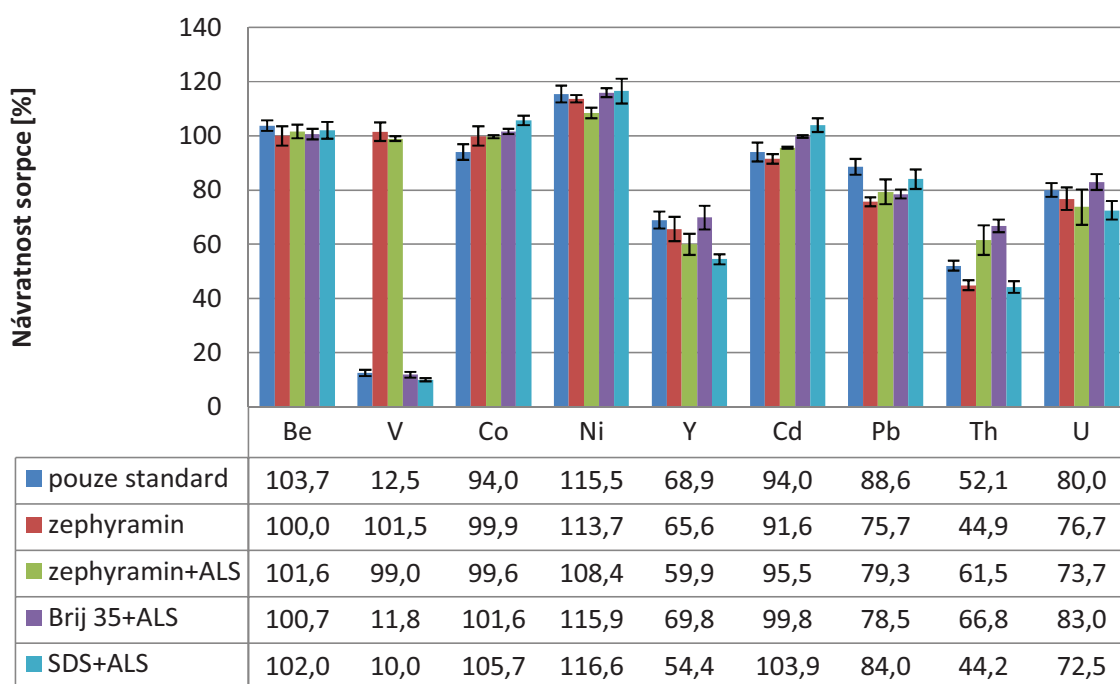


Obr. č. 29: Porovnání návratností sorpcí v přítomnosti různých organických činidel. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody při pH 8, poté 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku tenzidu Zephyraminu pH 8; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ PAR v 50 ml při pH 8; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl.

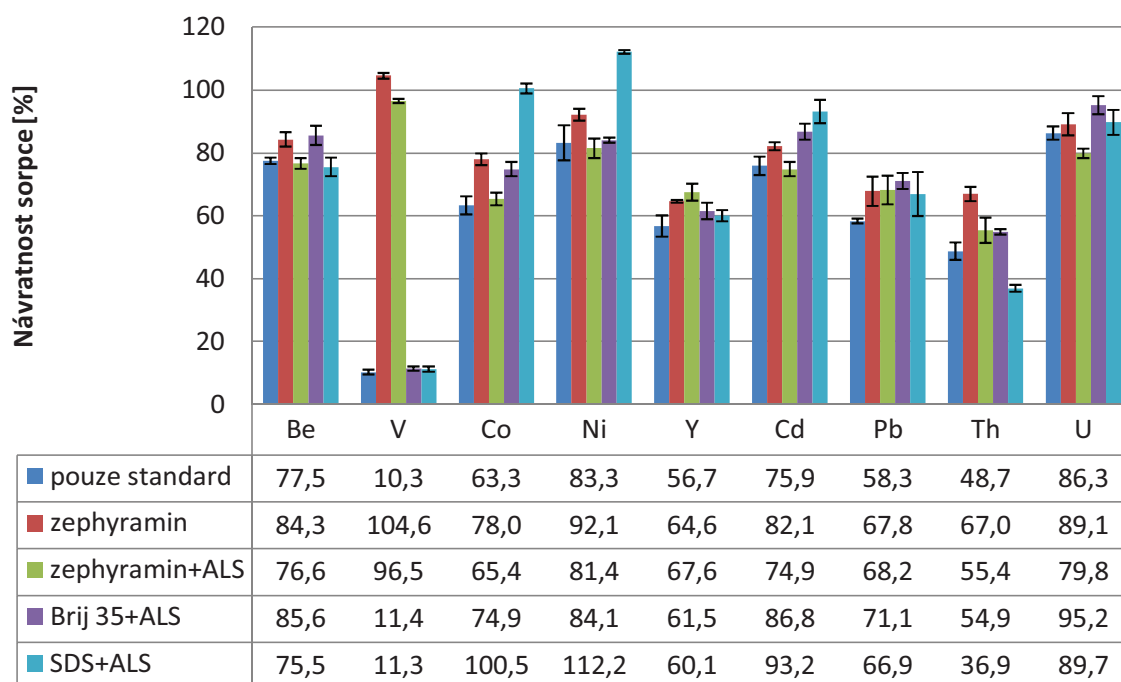
22.6. Vliv různých typů tenzidů na účinnost sorpce

V této kapitole je závěrečné porovnání sorpce pouze samotného standardu bez použití tenzidu a organického činidla, následuje sorpce pouze s použitím tenzidu Zephyraminu v kondicionačním kroku a bez přítomnosti organického činidla. Dále následuje sorpce analytů v přítomnosti organického činidla ALS a tenzidu Zephyraminu (jako zástupce kationtového tenzidu) v kondicionačním kroku. Pro úplnost byl jako zástupce neiontového tenzidu použit Brij 35 v kondicionačním kroku, taktéž bylo u této sorpce použito organické činidlo ALS. Jako zástupce aniontového tenzidu byl testován dodecylsírán sodný (SDS) v kondicionačním kroku, taktéž bylo použito organické činidlo ALS. Výsledky jsou zobrazeny na obr. č. 30 a 31.

Nejčastěji se rozdíly mezi jednotlivými sorpcemi pohybují u jednotlivých analytů v rámci 10 %. Jak už bylo zmíněno klíčová je přítomnost kationtového tenzidu pro sorpci ^{51}V , u něhož dochází rázem ke kvantitativní sorpci (původní hodnota návratnosti, která je kolem 10 % se zvýší na 99-101 %). Z tohoto důvodu je pro další sorpce na Silikagelu-C18, používán právě Zephyramin v koncentraci $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (ta již byla ověřena v předchozí kapitole).



Obr. č. 30: Porovnání návratností sorpcí v přítomnosti různých typů tenzidů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody při pH 6, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu o pH 6; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ALS v 50 ml o pH 6; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.



Obr. č. 31: Porovnání návratností sorpcí v přítomnosti různých typů tenzidů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody při pH 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku tenzidu o pH 8; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ ALS v 50 ml o pH 8; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl.

22.7. Optimální podmínky sorpce analytů na sorbentu Silikagel-C18

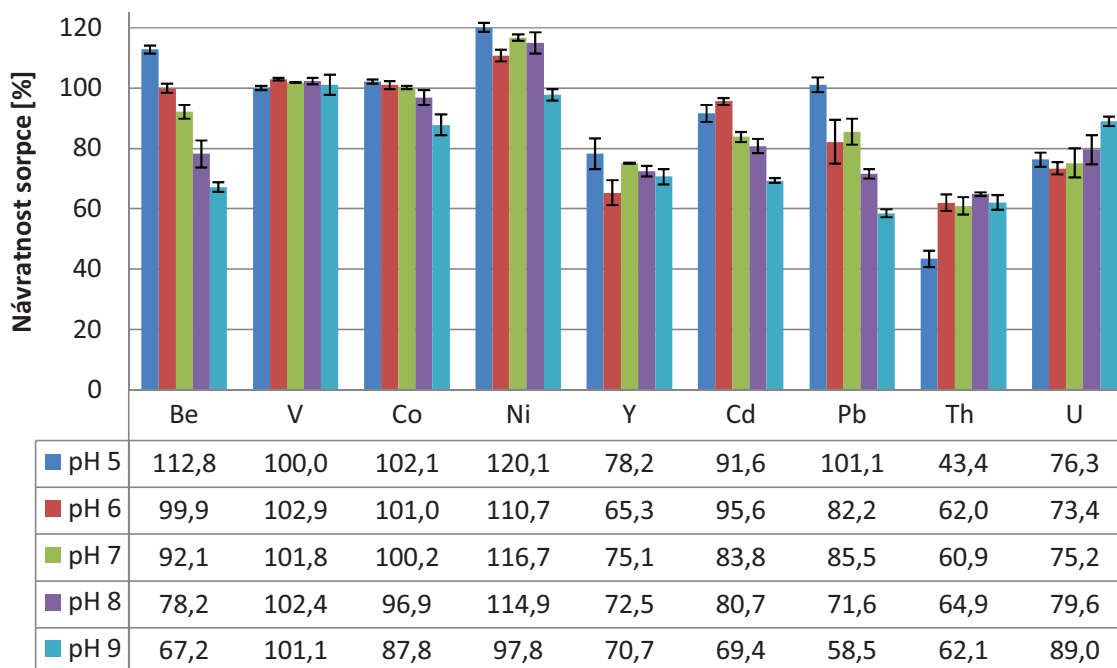
Po optimalizaci všech parametrů sorpce (vliv pH, tenzidu, eluční směsi a organických činidel) mohly být sestaveny optimální podmínky pro sorpci sledovaných analytů na nepolárním sorbentu typu Silikagel-C18. Nejvhodnější postup pro kondicionaci je 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody upravené na příslušné pH (6 nebo 8), 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku tenzidu Zephyraminu s taktéž upravenou hodnotou pH (6 nebo 8). Pro samotnou sorpci analytů je optimální roztok o celkovém objemu 50 ml s pětinasobným hmotnostním nadbytkem organického činidla ALS (900 µg·l⁻¹). Následně byla kolonka se sorbentem vždy propláchnuta 20 ml destilované vody. Zachycené analyty byly eluovány směsí ethanolu a acetonu v poměru 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl. Jelikož organická rozpouštědla ruší stanovení pomocí ICP-MS, musel být eluát před samotným měřením odpařen na teflonových miskách pod infračervenou lampou na zbytkový objem 1-2 ml, který byl poté kvantitativně převeden do odměrné baňky a doplněn na objem 10 ml destilovanou vodou.

23. Optimalizace sorpčního procesu na Silikagelu-C8

Dalším testovaným sorbentem byl Silikagel-C8. Jelikož se jedná taktéž o nepolární sorbent, byly zde aplikovány již nabyté zkušenosti při sorpcích na Silikagelu-C18. Byl použit opět Zephyramin v koncentraci $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ v kondicionačním kroku. Organické činidlo bylo aplikováno v 5-ti násobném hmotnostním nadbytku vůči analytům (900 µg·l⁻¹) a na eluci byla použita směs acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl.

23.1. Vliv pH na účinnost sorpce

Z obr. č. 32 je patrné, že vyšších návratností u ^9Be , ^{111}Cd a ^{208}Pb je dosaženo při nižších hodnotách pH. U ^{51}V , ^{59}Co , ^{60}Ni a ^{89}Y se návratnosti sorpcí v testované škále pH příliš neměnily, pouze v případě ^{59}Co a ^{60}Ni u hodnoty pH 9 došlo k poklesu návratností o 13% a 18%. Naopak u ^{232}Th a ^{238}U se s rostoucí hodnotou pH zvyšuje i návratnost sorpce, kde nejvyšších hodnot je dosaženo při pH 9 a to 62% a 89%. Sorpce probíhala za standardních podmínek popsanych u obrázku č. 32.



Obr. č. 32: Vliv pH na účinnost sorpce analytů na sorbentu Silikagel-C8. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH (5-9), poté 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu při daném pH (5-9); Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ALS v 50 ml při zvoleném pH (5-9); Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu v poměru 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

23.2. Vliv organických činidel na účinnost sorpce

Tabulky č. 11 až 15 porovnávají vliv jednotlivých organických činidel ALS, APDC, PAR, 8-HQS a kationtového tenzidu Zephyraminu na návratnost sorpce. V jednotlivých tabulkách je vždy porovnávána návratnost sorpce pro systém s použitím tenzidu a systém bez použití tenzidu. V poslední tabulce je pak uvedena pro porovnání sorpce bez použití jakéhokoliv organického činidla. Měření bylo prováděno pro již ověřené hodnoty pH 6 a 8.

23.2.1. Vliv amonium pyrrolidindithiokarbamátu (APDC)

Změny v návratnostech sorpcí se téměř u všech prvků pohybují do 10 %, ve většině případů je návratnost vyšší v přítomnosti tenzidu Zephyraminu, s výjimkou ^{111}Cd a ^{232}Th , kde v obou případech u pH 8 je návratnost vyšší v systému bez použití tenzidu a to o 6-8 %. Zásadní je přítomnost tenzidu pro sorpci ^{51}V , u něhož návratnost vzroste při pH 6 o 93 % ($12 \% \rightarrow 105 \%$) a při pH 8 o 81 % ($17 \% \rightarrow 98 \%$).

Tabulka 11. Vliv přítomnosti Zephyraminu na návratnosti sorpcí sledovaných analytů v přítomnosti APDC. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ APDC; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl.

	pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
⁹ Be	100,4±1,1	95,3±1,8	68,6±1,7	67,4±1,4
⁵¹ V	104,5±1,9	12,1±1,3	98,3±0,8	16,6±2,4
⁵⁹ Co	100,1±2,3	91,9±1,4	81,2±0,4	84,1±4,1
⁶⁰ Ni	95,4±1,9	93,6±1,9	93,1±4,2	78,6±2,4
⁸⁹ Y	54,8±2,6	58,3±3,1	55,4±1,3	45,3±3,4
¹¹¹ Cd	89,7±4,5	91,1±2,2	79,7±0,7	86,2±1,0
²⁰⁸ Pb	96,0±3,9	104,7±2,1	83,5±3,4	70,3±1,4
²³² Th	59,0±1,5	47,9±5,3	39,1±1,3	47,0±3,9
²³⁸ U	67,8±4,9	68,4±2,8	84,5±2,7	88,5±2,6

23.2.2. Vliv 8-hydroxy-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)

Porovnáním systému s tenzidem a bez tenzidu v přítomnosti 8-HQS lze konstatovat, že u ⁹Be, ¹¹¹Cd, ²⁰⁸Pb a ²³⁸U se změny pohybují pouze v rozmezí 5 %. U ⁸⁹Y při pH 8 dochází k poklesu návratnosti o 13 % v systému bez použití tenzidu, taktéž dochází k poklesu v témže systému u ²³²Th při hodnotě pH 6 o 13 %, při pH 8 je to o 9 %. Stěžejní je opět přítomnost Zephyraminu pro ⁵¹V, kde dochází při obou pH k nárůstu návratnosti o 86-88 %. Velmi podobná je situace při pH 8 pro ⁵⁹Co a ⁶⁰Ni, kde v systému s tenzidem vzrostou návratnosti o 82-84 %. Při pH 6 dochází u ⁵⁹Co a ⁶⁰Ni v systému s tenzidem k nárůstu návratnosti o 15 % a 45 %.

Tabulka 12. Vliv přítomnosti Zephyraminu na návratnosti sorpcí sledovaných analytů v přítomnosti 8-HQS. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ 8-HQS; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl.

	pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
⁹ Be	99,8±2,0	101,7±0,7	75,9±3,8	71,1±2,9
⁵¹ V	100,6±0,1	14,9±2,2	101,8±0,7	13,8±2,2
⁵⁹ Co	103,6±0,6	88,7±0,9	102,7±0,8	20,6±2,5
⁶⁰ Ni	89,6±2,7	45,0±3,4	102,0±1,1	17,7±6,7
⁸⁹ Y	71,8±1,4	67,0±3,0	54,9±3,2	42,0±1,8
¹¹¹ Cd	92,7±1,1	98,6±0,7	85,2±2,1	83,8±1,6
²⁰⁸ Pb	86,8±3,7	88,5±2,8	58,6±4,5	61,0±2,7
²³² Th	60,0±5,5	47,2±3,8	53,1±3,5	44,1±2,5
²³⁸ U	72,9±2,1	77,6±3,0	78,7±5,6	81,5±3,9

23.2.3. Vliv sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny (ALS)

V tabulce č. 13 jsou uvedena data pro sorpce v přítomnosti Zephyraminu a bez jeho použití v přítomnosti organického činidla ALS. Změny mezi těmito systémy se pohybují nejčastěji v rozmezí 5 %. S výjimkou ⁸⁹Y při pH 8, kde v systému s tenzidem dochází

k nárůstu návratnosti o 28 %, v témže systému se návratnost ^{232}Th zvyšuje o 38 %, u ^{232}Th při pH 6 se návratnost zvýší o 9 %. Opět má přítomnost tenzidu největší vliv na návratnost ^{51}V , u kterého dochází k nárůstu v obou případech pH o 85-86 %.

Tabulka 13. Vliv přítomnosti Zephyraminu na návratnosti sorpcí sledovaných analytů v přítomnosti ALS. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ALS; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

	pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
^9Be	99,9±1,5	101,2±1,3	78,2±4,4	76,3±4,3
^{51}V	102,9±0,4	18,0±1,8	102,4±1,1	15,5±1,2
^{59}Co	101,0±1,4	99,4±1,6	96,9±2,4	97,6±2,2
^{60}Ni	110,7±1,9	108,9±2,7	104,9±3,4	102,2±1,7
^{89}Y	65,4±4,1	58,7±3,7	72,5±1,8	44,9±2,7
^{111}Cd	95,6±1,2	99,0±0,6	80,7±2,4	84,7±2,9
^{208}Pb	82,2±7,3	83,1±3,0	71,6±1,6	71,4±5,4
^{232}Th	62,0±2,7	52,7±1,7	64,9±0,6	27,1±1,3
^{238}U	69,2±6,2	71,5±0,6	79,6±4,8	83,7±4,0

23.2.4. Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)

Posledním testovaným činidlem je PAR. Sorpce jako v předešlých případech byly provedeny s použitím tenzidu Zephyraminu a bez jeho použití. Změny se nejčastěji u analytů pohybují v rozmezí 8 % u ^{60}Ni a ^{89}Y při pH 8 až o 10 %. Při pH 8 dochází k ještě trochu vyššímu nárůstu návratnosti ^{232}Th a to o 14 %. Opět nejvyššího významu nabývá přítomnost tenzidu pro návratnost ^{51}V , která se zvýší při obou hodnotách pH o 86-88 %.

Tabulka 14. Vliv přítomnosti Zephyraminu na návratnosti sorpcí sledovaných analytů v přítomnosti PAR. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

	pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
^9Be	97,9±1,8	99,3±1,3	76,5±2,0	75,1±4,7
^{51}V	101,1±0,6	14,6±1,4	100,4±0,1	12,4±0,7
^{59}Co	104,8±2,7	96,8±1,6	103,5±1,9	97,2±1,2
^{60}Ni	108,5±6,3	107,0±2,4	109,4±4,1	99,3±3,4
^{89}Y	64,6±4,9	57,3±3,5	59,0±3,6	48,8±2,6
^{111}Cd	89,2±1,7	95,5±1,2	84,2±1,2	86,0±0,6
^{208}Pb	81,1±4,2	74,8±5,9	68,2±4,6	62,3±7,4
^{232}Th	47,1±2,8	50,0±2,4	48,3±4,4	33,6±3,3
^{238}U	63,1±2,4	63,9±0,5	74,5±4,0	78,8±1,9

23.2.5. Sorpce bez přítomnosti organického činidla

V tomto případě byla sorpce provedena bez použití jakéhokoliv činidla. Byl testován pouze samotný vliv tenzidu. Sorpce mají podobný trend jako v přítomnosti některého organického činidla. Pro zvýšení návratnosti sorpce ^{51}V je zásadní přítomnost tenzidu,

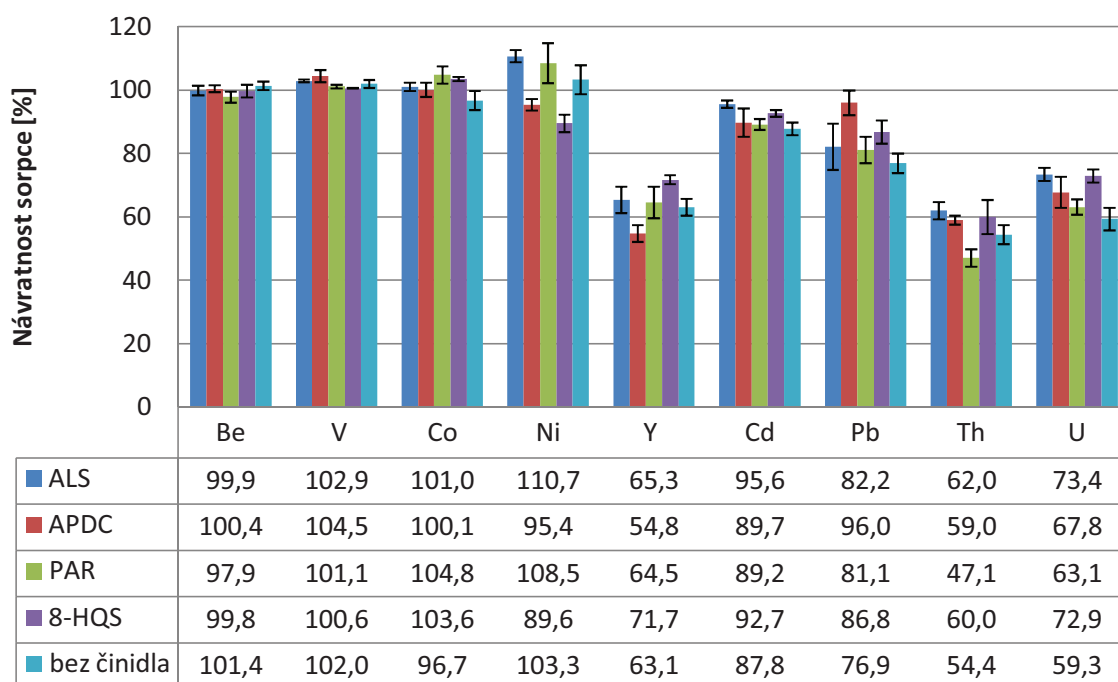
přítomnost organického činidla již není tak stěžejní. Dále bylo zaznamenáno, že u některých analytů, především ^9Be , ^{111}Cd a ^{208}Pb je dosaženo vyšší návratnosti bez použití tenzidu v nepřítomnosti organického činidla. U některých analytů však docházelo k částečnému vymývání při použití promývací vody, proto byla zvolena varianta s použitím organických činidel při jednotlivých sorpcích.

Tabulka 15. Vliv přítomnosti Zephyraminu na návratnosti sorpcí sledovaných analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu v 50 ml o pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HCl}$.

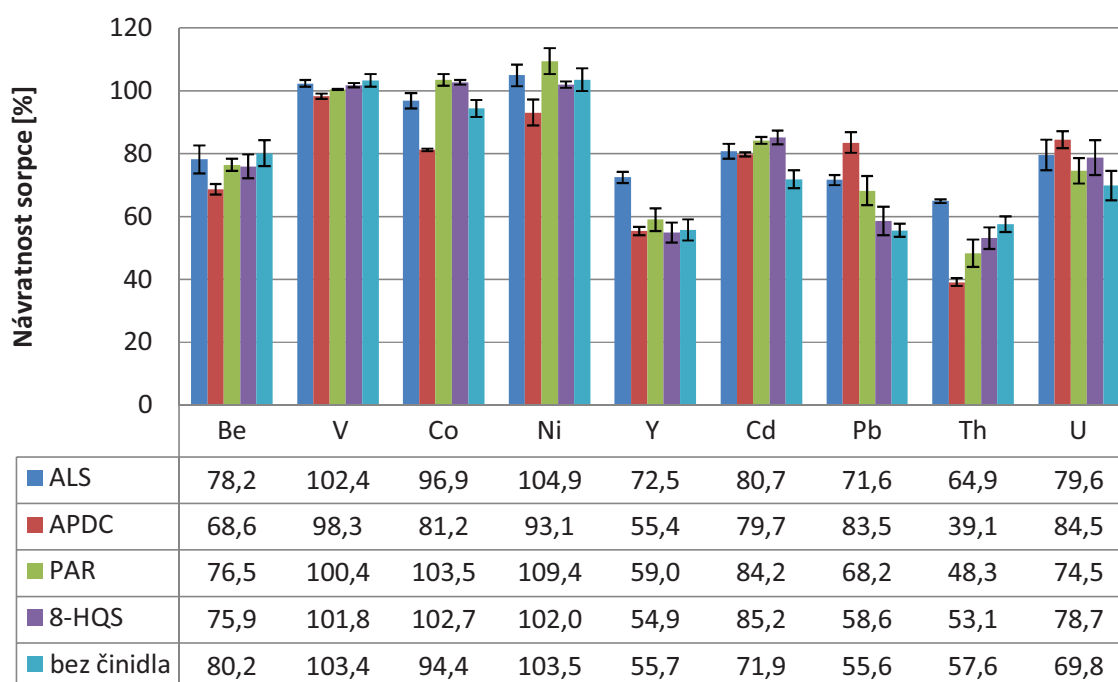
	pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
^9Be	101,4±1,3	97,4±2,5	80,2±4,1	80,4±3,6
^{51}V	102,0±1,2	11,3±0,7	103,4±2,0	10,1±1,7
^{59}Co	96,7±3,0	98,2±1,4	94,4±2,6	89,8±2,3
^{60}Ni	103,3±4,6	108,8±4,8	103,6±3,7	100,6±2,3
^{89}Y	63,1±2,6	60,9±0,9	55,7±3,4	49,6±4,9
^{111}Cd	87,8±2,0	94,9±0,7	71,9±2,9	77,6±2,7
^{208}Pb	76,9±3,1	107,1±3,3	55,6±2,1	56,2±3,4
^{232}Th	54,4±3,0	37,3±3,5	57,7±2,5	41,7±2,6
^{238}U	59,4±3,6	64,7±5,4	69,8±4,7	76,2±3,4

23.2.6. Souhrn vlivu organických činidel na účinnost sorpce

Na obr. č. 33 a 34 jsou porovnány sorpce v přítomnosti všech čtyř používaných organických činidel, pátá sorpce je provedena bez organického činidla při hodnotách pH 6 a 8. Na základě tohoto porovnání lze konstatovat, že v případě ^9Be a ^{51}V přítomnost jakéhokoliv organického činidla významným způsobem neovlivňuje návratnost sorpce, návratnosti jsou téměř totožné pro všechny testované systémy. V případě dalších analytů je přítomnost organického činidla žádoucí, dochází k navýšení návratností ve všech případech, kromě situace, kdy bylo použito jako činidlo APDC a hodnota pH byla 8, v tomto případě došlo k výraznému poklesu návratnosti v porovnání sorpce bez použití organického činidla.



Obr. č. 33: Vliv organických činidel na účinnost sorpce analytů, na sorbentu Silikagel-C8. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s pH 6, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu při pH 6; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ organického činidla v 50 ml při pH 6; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu v poměru 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.



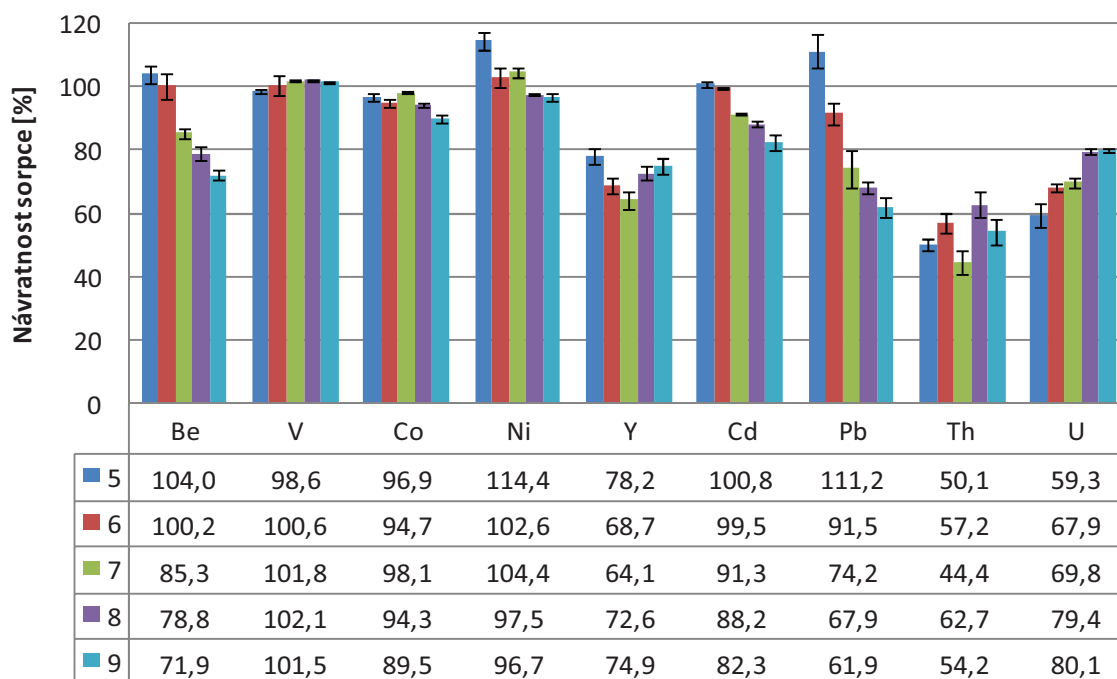
Obr. č. 34: Vliv organických činidel na účinnost sorpce analytů na sorbentu Silikagel-C8. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s pH 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu při pH 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ organického činidla v 50 ml při pH 8; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu v poměru 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

24. Optimalizace sorpčního procesu na Silikagelu-Fenyl

Dalším testovaným sorbentem byl Silikagel-Fenyl. I v tomto případě se jedná o nepolární sorbent, proto zde byly aplikovány již získané zkušenosti při sorpcích na Silikagelu-C18. Byl použit opět Zephyramin v koncentraci $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ v kondicionačním kroku. Organické činidlo bylo aplikováno v koncentraci $900 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ a eluce byla provedena směsí acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

24.1. Vliv pH na účinnost sorpce

Na obr. č. 35 je zobrazena závislost návratnosti sorpce na hodnotě pH. Je zřejmé, že pro ^{51}V se návratnost sorpce se průběhu rostoucí hodnoty pH nijak nemění. Nárůst návratností s rostoucí hodnotou pH je patrný pro ^{238}U , podobnou avšak kolísavější a mírnější tendenci má i ^{232}Th . U ^{89}Y je návratnost vyšší při nejnižší testované hodnotě pH, se vzrůstající hodnotou pH návratnost mírně klesá a to o 14 % a následně při dalším zvyšování hodnoty pH, návratnost opět roste až téměř na původní hodnotu při pH 5. U ostatních sledovaných analytů dochází k výraznému poklesu návratností s rostoucí hodnotou pH, a to u ^9Be o 32 %, ^{59}Co 7 %, ^{60}Ni 17 %, ^{111}Cd 19 % a ^{208}Pb 49 %.



Obr. č. 35: Vliv pH na účinnost sorpce analytů na sorbentu Silikagel-Fenyl. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH (5-9), poté 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu při daném pH (5-9); Sorpce: $20 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ALS v 50 ml při zvoleném pH (5-9); Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu v poměru 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

24.2. Vliv organických činidel na účinnost sorpce

Tabulky č. 16 až 20 porovnávají vliv jednotlivých organických činidel ALS, APDC, PAR, 8-HQS a kationtového tenzidu Zephyraminu na návratnost sorpce na Silikagelu-Fenyl.

V jednotlivých tabulkách je vždy porovnávána návratnost sorpce pro systém s použitím tenzidu a systém bez použití tenzidu. V poslední tabulce je pak uvedena pro porovnání sorpce bez použití jakéhokoliv organického činidla. Měření bylo prováděno pro již ověřené hodnoty pH 6 a 8.

24.2.1. Vliv amonium pyrrolidindithiokarbamátu (APDC)

V případě použití APDC a v přítomnosti Zephyraminu dochází k nárůstu návratnosti do 5 % u analytů ^9Be a ^{59}Co . Naopak u některých analytů při hodnotě pH 6 je návratnost sorpce vyšší bez přítomnosti tenzidu a to u ^{60}Ni o 14 %, ^{89}Y o 12 %, ^{111}Cd o 5 %, ^{208}Pb o 6 % (taktéž při pH 8 je návratnost vyšší bez přítomnosti tenzidu o 4 %), ^{232}Th o 20 % a ^{238}U o 12 %. Nárůst návratnosti sorpce o 17 % až 18 % se projevil v přítomnosti Zephyraminu u ^{232}Th a ^{238}U při hodnotě pH 8. Nejvýznamnější nárůst je zaznamenán opět u ^{51}V , u kterého se návratnost v přítomnosti Zephyraminu zvýšila při hodnotě pH 6 o 72 % a při hodnotě pH 8 dokonce o 84 % (tabulka č. 16).

Tabulka 16. Vliv přítomnosti Zephyraminu na návratnosti sorpcí sledovaných analytů v přítomnosti APDC. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ APDC; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

	pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
^9Be	96,7±1,4	95,8±1,8	75,0±1,5	70,4±2,7
^{51}V	100,0±0,3	28,1±1,4	102,8±0,1	18,5±2,5
^{59}Co	99,9±1,0	99,9±1,0	93,1±1,1	94,2±2,6
^{60}Ni	94,5±4,7	108,7±1,1	89,8±3,6	80,7±1,4
^{89}Y	58,6±3,0	70,8±2,6	55,0±2,0	43,3±4,0
^{111}Cd	96,2±1,8	101,3±1,1	89,1±2,2	86,0±1,6
^{208}Pb	101,3±4,0	106,6±2,2	67,6±5,4	72,3±8,0
^{232}Th	42,4±4,4	61,5±1,2	60,8±0,8	43,6±3,2
^{238}U	64,8±2,8	77,2±0,4	76,7±1,5	58,8±2,8

24.2.2. Vliv 8-hydroxy-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)

Vliv 8-HQS a přítomnosti tenzidu na účinnost sorpce je shrnut v tabulce č. 17. Přítomnost tenzidu při použití 8-HQS minimálně ovlivnila návratnost sorpce u následujících prvků ^9Be , ^{89}Y a ^{111}Cd , změna nepřevyšovala 3 % u obou hodnot pH. V přítomnosti tenzidu klesla návratnost pro ^{208}Pb a ^{238}U , při hodnotě pH 6 o 6-7 % a při pH 8 o 10-13 %. V případě ^{232}Th došlo k nárůstu o 10 % v přítomnosti Zephyraminu při pH 6. Výrazných rozdílů bylo dosaženo pro ^{51}V , ^{59}Co a ^{60}Ni , u nichž se návratnost v přítomnosti tenzidu zvedlo o 70-79 % při hodnotě pH 8, o stejnou hodnotu se zvedla i návratnost ^{51}V pro pH 6. Při pH 6 došlo taktéž k nárůstu návratnosti ^{60}Ni o 46 %, návratnost se zvýšila i pro ^{59}Co , ale pouze o 5 %.

Tabulka 17. Vliv přítomnosti Zephyraminu na návratnosti sorpcí sledovaných analytů v přítomnosti 8-HQS. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tensid použit; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ 8-HQS; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl.

	pH = 6		pH = 8	
	s tensidem	bez tensidu	s tensidem	bez tensidu
⁹ Be	100,0±2,1	100,8±1,3	77,0±1,6	76,7±2,8
⁵¹ V	101,0±1,1	23,6±3,8	100,3±0,9	21,2±1,0
⁵⁹ Co	101,2±1,2	96,0±4,6	99,4±0,5	29,3±5,2
⁶⁰ Ni	94,2±0,9	47,7±1,8	95,1±2,9	15,9±3,3
⁸⁹ Y	65,0±2,1	62,1±2,5	54,4±3,7	53,7±3,1
¹¹¹ Cd	98,9±2,5	99,6±0,6	91,0±0,8	89,7±3,1
²⁰⁸ Pb	88,9±2,8	95,6±2,9	64,3±1,8	76,6±2,1
²³² Th	59,6±3,8	50,2±1,3	50,9±2,9	50,3±4,8
²³⁸ U	67,6±4,2	73,9±1,4	76,4±1,1	86,3±4,5

24.2.3. Vliv sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny (ALS)

V tabulce č. 18 jsou výsledky získané pro sorpce v přítomnosti ALS s použitím tensidu i bez jeho použití. U téměř všech analytů změny nepřekračují hranici 8 %. Pouze v případě ⁸⁹Y a ²³²Th dochází v přítomnosti Zephyraminu k nárůstu návratnosti sorpce o 24 % a 38 %. Opět je přítomnost tensidu klíčovou záležitostí pro návratnost ⁵¹V, kde dochází k nárůstu o 73 % při hodnotě pH 6 a o 81 % při pH 8.

Tabulka 18. Vliv přítomnosti Zephyraminu na návratnosti sorpcí sledovaných analytů v přítomnosti ALS. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tensid použit; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ ALS; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl.

	pH = 6		pH = 8	
	s tensidem	bez tensidu	s tensidem	bez tensidu
⁹ Be	100,2±4,0	101,7±1,4	78,8±2,2	71,0±4,0
⁵¹ V	100,6±3,1	27,5±3,1	102,1±0,3	20,8±1,2
⁵⁹ Co	94,7±1,0	101,0±0,7	94,3±0,6	88,2±2,5
⁶⁰ Ni	102,6±3,2	103,5±1,4	97,5±0,4	91,8±2,8
⁸⁹ Y	68,7±2,5	65,6±2,3	72,6±2,2	48,7±3,6
¹¹¹ Cd	99,5±0,5	99,6±0,9	88,2±0,8	82,1±3,2
²⁰⁸ Pb	91,5±3,2	84,6±0,4	68,0±1,8	62,0±4,6
²³² Th	57,2±3,1	49,5±2,6	62,7±3,9	25,1±3,2
²³⁸ U	67,9±1,2	72,7±0,6	79,4±0,8	73,2±2,0

24.2.4. Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)

Z tabulky č. 19 je patrné, že v přítomnosti PAR a s použitím Zephyraminu, případně bez použití tensidu, dochází u většiny sledovaných analytů ke změnám nepřevyšující 7 %. Větší změny jsou zaznamenány pro ⁸⁹Y, kde došlo k nárůstu návratnosti o 10 % při hodnotě pH 6, za stejných podmínek se zvedla i návratnost ²³²Th o 12 %. Při vyšších hodnotě pH 8 a přítomnosti Zephyraminu se zvedla návratnost sorpce pro ²³²Th o 18 % a ²³⁸U o 13 %.

Opět velkého významu nabývá použití tenzidu pro návratnost ^{51}V , kde došlo k nárůstu v obou případech o 80 %.

Tabulka 19. Vliv přítomnosti Zephyraminu na návratnosti sorpcí sledovaných analytů v přítomnosti PAR. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

	pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
^9Be	96,3±1,9	96,5±4,3	69,9±3,5	71,3±4,0
^{51}V	98,8±1,4	20,1±1,6	100,0±0,8	20,2±1,4
^{59}Co	100,3±1,1	93,7±4,9	100,6±1,1	97,3±0,4
^{60}Ni	106,7±1,3	100,1±4,7	101,4±4,7	96,0±2,4
^{89}Y	59,3±2,8	49,3±2,7	50,1±4,2	46,1±3,0
^{111}Cd	95,5±1,2	93,3±4,0	85,5±2,3	82,5±2,6
^{208}Pb	72,5±3,3	73,1±6,4	53,4±3,0	59,2±3,4
^{232}Th	54,1±2,4	41,9±2,4	53,7±2,5	35,7±2,2
^{238}U	57,9±3,0	62,1±4,4	67,8±2,2	81,3±2,9

24.2.5. Sorpce bez přítomnosti organického činidla

V tomto případě byla testována sorpce pouze v přítomnosti či nepřítomnosti kationtového tenzidu Zephyraminu. U ^9Be , ^{59}Co a ^{111}Cd byly změny v návratnosti sorpce menší než 5 % v obou testovaných případech pH. U analytů jako je ^{60}Ni , ^{89}Y , ^{232}Th a ^{238}U došlo ke změnám v návratnosti, které nepřevyšovaly 10 %. Při hodnotě pH 8 došlo k nárůstu návratnosti sorpce o 12 % u ^{208}Pb . Nárůst 73-76 % byl zaznamenán pro ^{51}V při obou testovaných hodnotách pH. Výsledky jsou zobrazeny v tabulce č. 20.

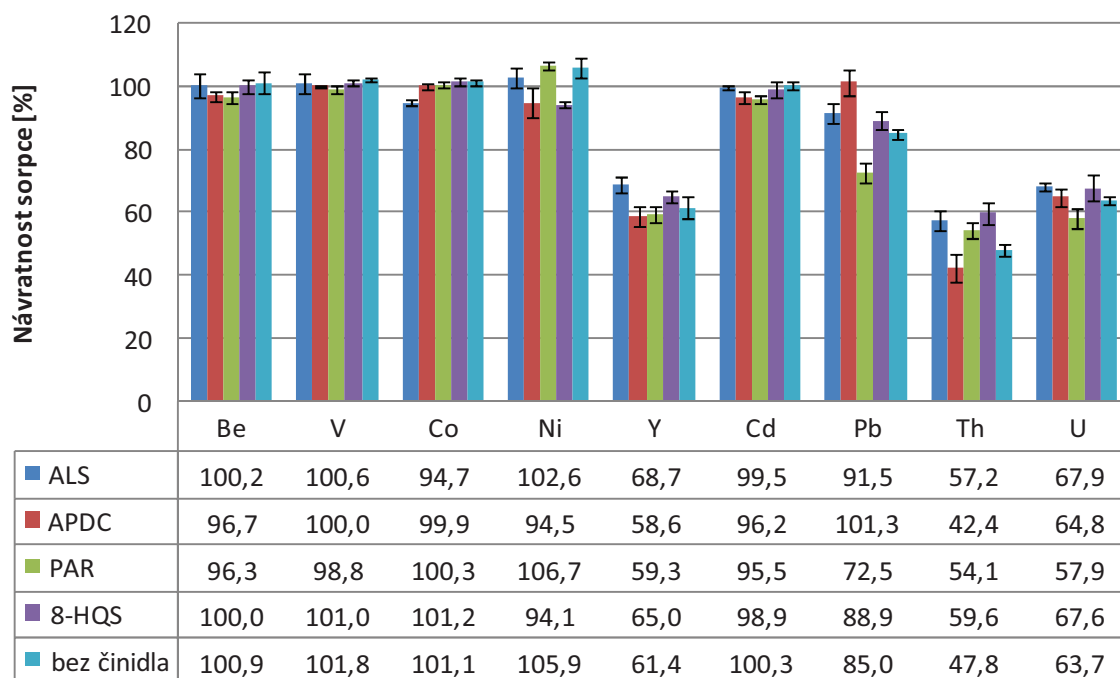
Tabulka 20. Vliv přítomnosti Zephyraminu na návratnosti sorpcí sledovaných analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu v 50 ml s upraveným pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

	pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
^9Be	100,9±3,4	100,4±1,6	71,0±0,8	71,5±3,6
^{51}V	101,9±0,5	26,4±2,7	92,6±2,0	19,7±1,6
^{59}Co	101,1±1,2	100,2±1,2	85,4±1,2	90,4±0,9
^{60}Ni	105,9±3,3	109,5±2,2	105,1±2,7	98,6±1,0
^{89}Y	61,4±3,3	65,5±1,1	53,7±2,1	47,2±5,7
^{111}Cd	100,3±1,2	99,9±0,8	79,5±2,1	84,4±2,0
^{208}Pb	85,0±1,6	87,2±1,7	66,6±3,6	55,1±1,9
^{232}Th	47,8±1,9	42,6±1,5	32,6±2,3	41,9±2,9
^{238}U	63,7±1,3	73,0±2,0	70,9±2,8	78,6±4,0

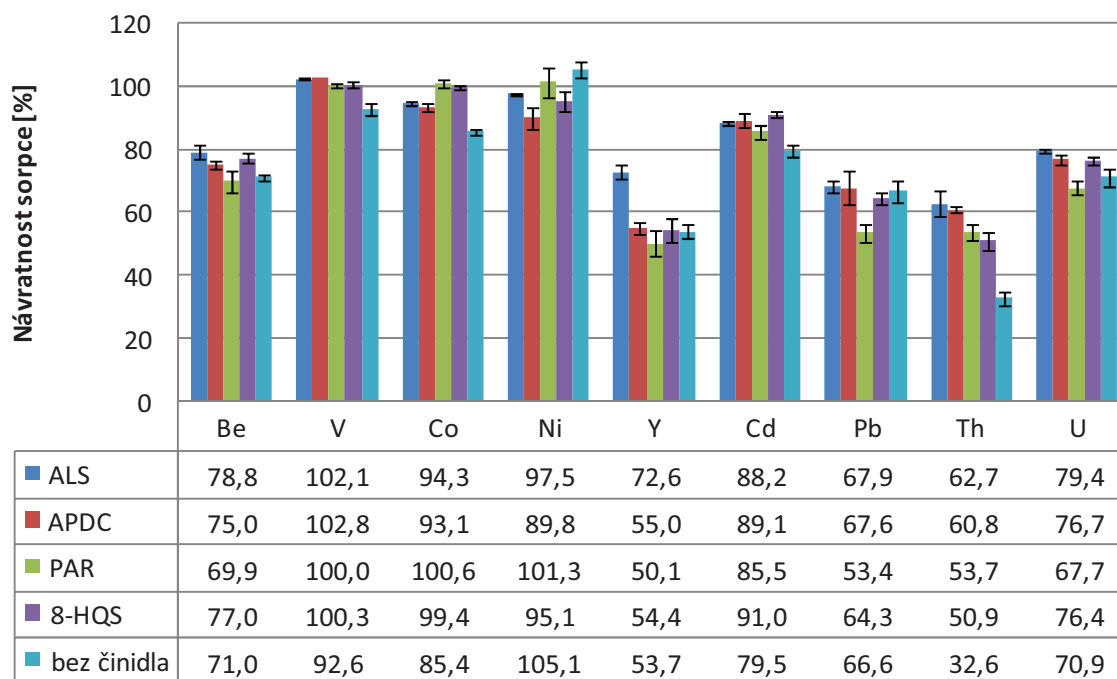
24.2.6. Souhrn vlivu organických činidel na účinnost sorpce

Na obr. č. 36 a 37 jsou porovnány sorpce v přítomnosti všech čtyř používaných organických činidel, pátá sorpce je provedena bez organického činidla při hodnotách pH 6 a pH 8. Na základě tohoto porovnání lze konstatovat, že v případě ^9Be , ^{51}V , ^{59}Co

a ^{111}Cd přítomnost jakéhokoliv organického činidla významným způsobem neovlivňuje návratnost sorpce (rozdíly jsou v rozmezí 5 %) při hodnotě pH 6. V případě dalších analytů je přítomnost organického činidla žádoucí, dochází k navýšení návratností téměř ve všech případech (pouze pro některé analyty dochází v přítomnosti PAR a APDC ke snížení návratnosti pro určitou hodnotu pH). Opačná situace je v případě ^{60}Ni , kdy je návratnost totožná, případně o něco vyšší bez použití organického činidla.



Obr. č. 36: Vliv organických činidel na účinnost sorpce analytů, na sorbentu Silikagel-Fenyl. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s pH 6, poté 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu při pH 6; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ organického činidla v 50 ml při pH 6; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu v poměru 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HCl}$.



Obr. č. 37: Vliv organických činidel na účinnost sorpce analytů na sorbentu Silikagel-Fenyl. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s pH 8, poté 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu při pH 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ organického činidla v 50 ml při pH 8; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu v poměru 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

25. Optimalizace sorpčního procesu na polárním Silikagelu

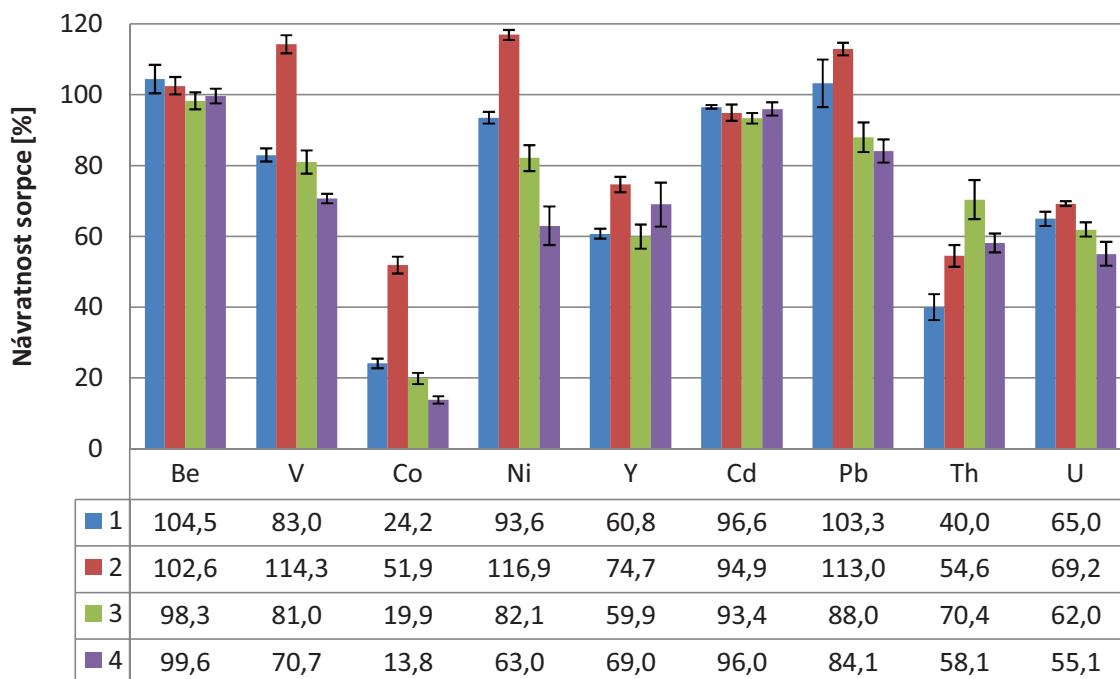
Jelikož se jedná o polární sorbent, byl zde v úvodu proveden test elučních směsí, následně organických činidel v celé škále hodnot pH od 5 do 9. Dále pak byly testovány vlivy různých typů tenzidů na účinnost sorpce.

25.1. Vliv eluční směsi

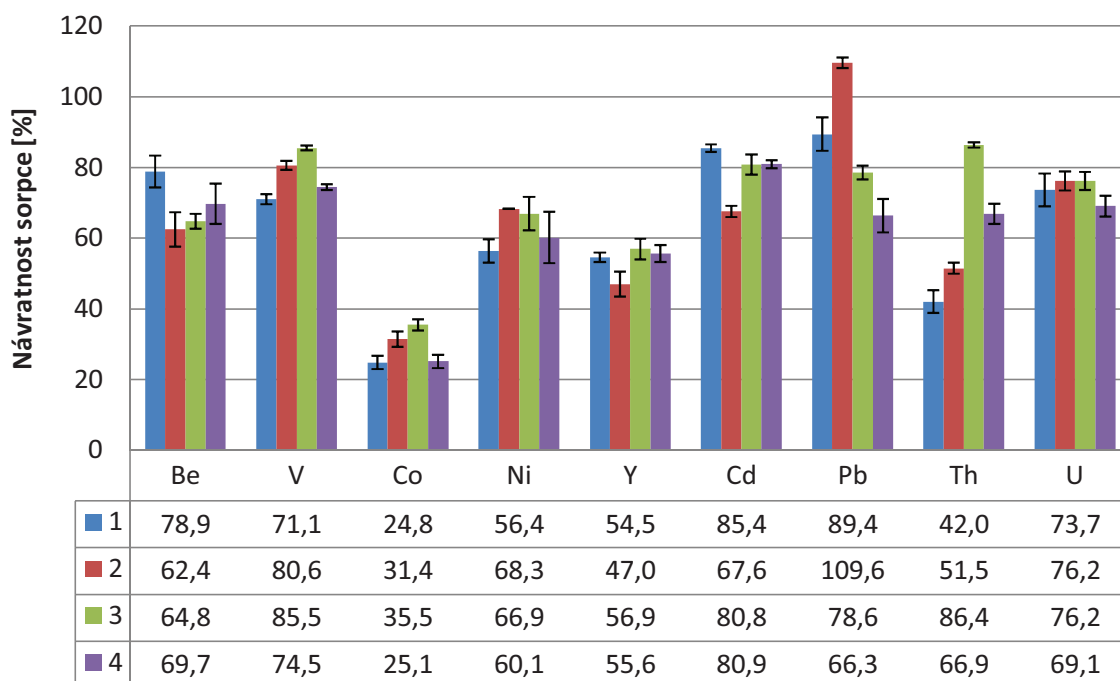
Byly testovány čtyři různé eluční směsi, jejichž složení je totožné jako u sorbentu Silikagel-C18 a je uvedeno na straně č. 69.

Na základě předchozích zkušeností byly sorpce provedeny rovnou v přítomnosti kationtového tenzidu Zephyraminu o koncentraci $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a v přítomnosti organického činidla PAR, který byl přidán v pětinasobném hmotnostním nadbytku vůči sledovaným analytům ($900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$). Dále byly eluční směsi testovány pro dvě hodnoty pH 6 a pH 8 na základě rozdílné účinnosti sorpce pro jednotlivé analyty při různých hodnotách pH. Výsledky těchto sorpcí jsou zobrazeny na obrázcích č. 38 a 39.

Na základě naměřených dat a vzájemného porovnání jednotlivých elučních směsí, byla pro optimální sorpční proces vybrána směs acetonu a ethanolu v poměru 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl na základě nejvyšších návratností sorpce pro většinu sledovaných analytů. Pro následující sorpce testující vliv organických činidel a tenzidů byla použita směs v obrázcích označená číslem 2.



Obr. č. 38: Vliv eluční směsi. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody při pH 6, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu o pH 6; Sorpce: 20 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ standardu a 900 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ PAR v 50 ml při pH 6; Eluce: čísla určují použitou eluční směs, jejíž složení je popsáno v textu.



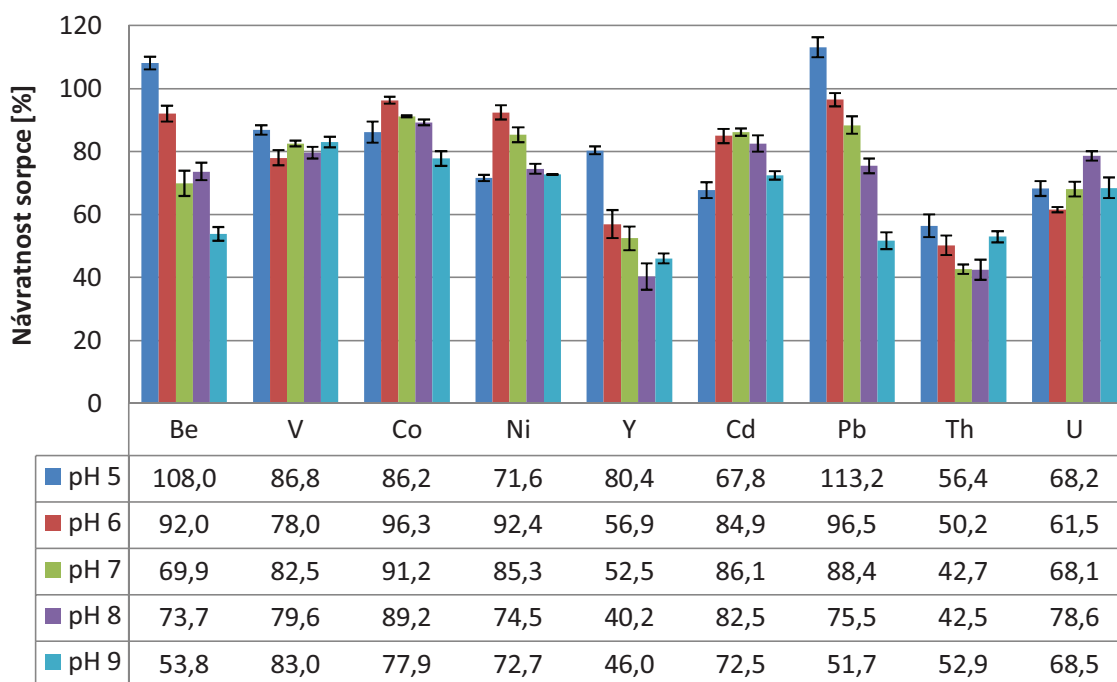
Obr. č. 39: Vliv eluční směsi. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody při pH 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu o pH 8; Sorpce: 20 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ standardu a 900 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ PAR v 50 ml při pH 8; Eluce: čísla určují použitou eluční směs, jejíž složení je popsáno v textu.

25.2. Vliv organických činidel na účinnost sorpce

Na obrázcích č. 40-43 jsou zobrazeny celé závislosti účinností sorpcí pro sledované analyty v přítomnosti daného organického činidla ALS, APDC, PAR nebo 8-HQS a kationtového tenzidu Zephyraminu v široké škále pH od 5 do 9. Následně tabulky č. 19-23 porovnávají sorpci v přítomnosti daného organického činidla při dvou hodnotách pH 6 a 8 v přítomnosti kationtového tenzidu Zephyraminu a v jeho nepřítomnosti. Ve všech případech byl použit vždy 5-ti násobný hmotnostní nadbytek organického činidla, což odpovídá koncentrací $900 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. V poslední tabulce č. 25 jsou uvedena naměřená data pro sorpce bez organického činidla pro vzájemné porovnání návratností sorpcí.

25.2.1. Vliv amonium pyrrolidindithiokarbamátu (APDC)

Na obr. č. 40 je zobrazena závislost návratnosti sledovaných analytů v přítomnosti APDC a Zephyraminu na hodnotě pH. U ^9Be , ^{89}Y a ^{208}Pb dochází se vzrůstající hodnotou pH k poklesu návratností sorpce, podobná závislost je zaznamenána i pro ^{232}Th , kdy u sorpce při hodnotě pH 9 dochází k opětovnému nárůstu návratnosti pro tento analyt. U ^{51}V a ^{238}U se hodnoty návratností pro celou testovanou škálu pH téměř nemění, kolísají v rozmezí 10 %. Závislost, u níž je zaznamenán nejprve nárůst s rostoucí hodnotou pH a s dalším zvyšováním hodnoty pH naopak pokles návratnosti, je zjištěna u ^{59}Co , ^{60}Ni a ^{111}Cd .



Obr. č. 40: Vliv pH v přítomnosti APDC. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu při daném pH; Sorpce: $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ APDC v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu v prostředí $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl.

Z tabulky č. 21 lze vyčíst, že u většiny prvků se sorpce bez tenzidu anebo v jeho přítomnosti neliší o více jak 7 %, u některých analytů je naopak návratnost sorpce vyšší v nepřítomnosti tenzidu, např. ^9Be (pH 6) ^{89}Y (obě pH), ^{111}Cd (obě pH) a ^{208}Pb (pH 6). Vyšší

návratnosti sorpce v přítomnosti tenzidu je dosaženo pro ^9Be o 11 % (pH 8), dále pro ^{51}V o 18 % (pH 6) a 37 % (pH 8), ^{89}Y o 12 % (pH 6) a ^{238}U o 10 % (pH 8).

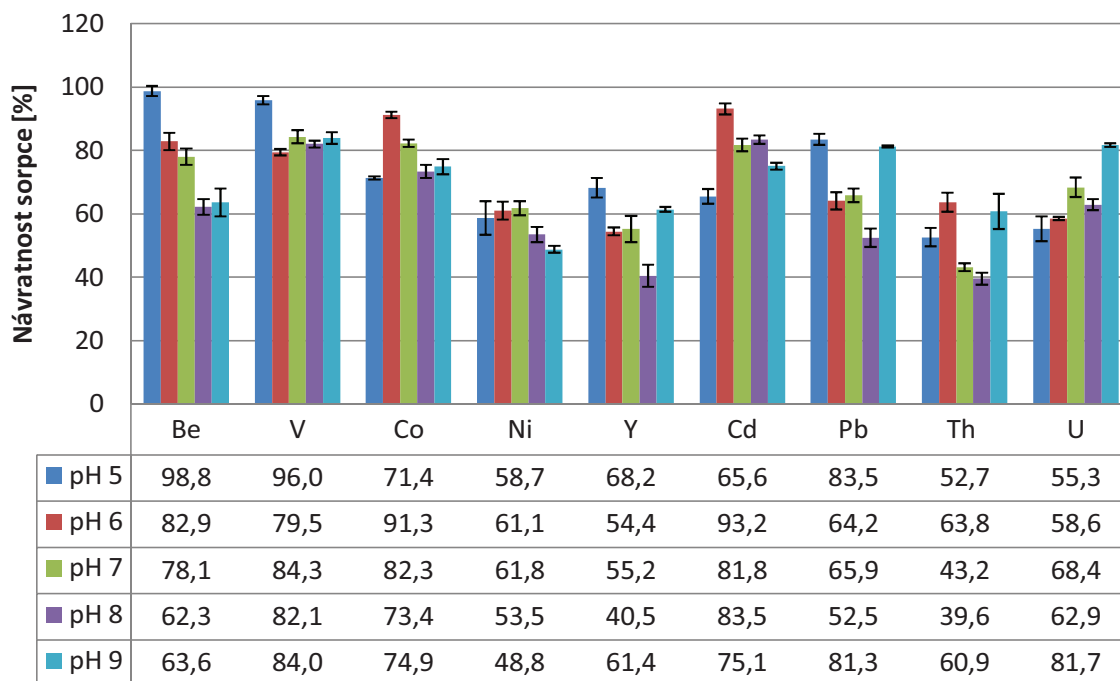
Tabulka 21. Vliv přítomnosti Zephyraminu na návratnosti sorpcí sledovaných analytů v přítomnosti APDC. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ APDC; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

	pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
^9Be	92,0±2,5	97,1±1,8	73,7±2,8	63,0±3,6
^{51}V	78,0±2,5	59,3±1,6	79,6±1,8	43,2±1,1
^{59}Co	96,3±1,1	95,7±0,2	89,2±0,9	89,0±1,8
^{60}Ni	92,4±2,2	80,2±0,9	74,5±1,6	69,7±2,2
^{89}Y	56,9±4,4	63,4±1,7	40,2±4,2	43,7±1,7
^{111}Cd	84,9±2,2	91,2±0,7	82,5±2,6	86,7±0,1
^{208}Pb	96,5±2,1	100,5±1,8	75,5±2,3	72,3±0,2
^{232}Th	50,2±3,1	47,7±2,2	42,5±3,2	38,1±2,3
^{238}U	61,5±0,9	68,8±1,4	78,6±1,5	68,9±1,9

25.2.2. Vliv 8-hydroxy-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)

Na obr. č. 41 je zobrazena závislost návratnosti sorpce pro sledované analyty v přítomnosti jak organického činidla 8-HQS tak i kationtového tenzidu Zephyraminu na testované škále hodnot pH. U ^9Be a ^{60}Ni dochází se vzrůstající hodnotou pH k poklesu návratnosti sorpce. V případě ^{51}V dochází se vzrůstající hodnotou pH k poklesu návratnosti z 96 % na 84 %. Závislost, u níž je pozorován nejprve se vzrůstající hodnotou pH nárůst návratnosti, avšak s dalším zvyšováním její pokles, byl pozorován u ^{59}Co a ^{111}Cd . Opačná situace nastala u ^{89}Y , ^{208}Pb a ^{232}Th , kdy došlo nejprve k poklesu a opětovnému nárůstu návratnosti se zvyšující se hodnotou pH. Čistě rostoucí závislost se zvyšující se hodnotou pH byla zjištěna pro ^{238}U , kde došlo k nárůstu návratnosti z 55 % na 82 %.

V případě použití organického činidla 8-HQS je ve většině případů dosaženo vyšších návratností bez použití kationtového tenzidu Zephyraminu při kondicionaci, tabulka č. 22. Sorpce některých analytů je v nepřítomnosti tenzidu vyšší až o 16 – 18 % (např. ^{59}Co , ^{208}Pb). V přítomnosti Zephyraminu je návratnost sorpce vyšší pro ^{51}V o 31 – 34 % v případě obou testovaných hodnot pH, dále pro ^{60}Ni o 24 % (pH 6) a 41 % (pH 8), ^{232}Th o 21 % (pH 8).



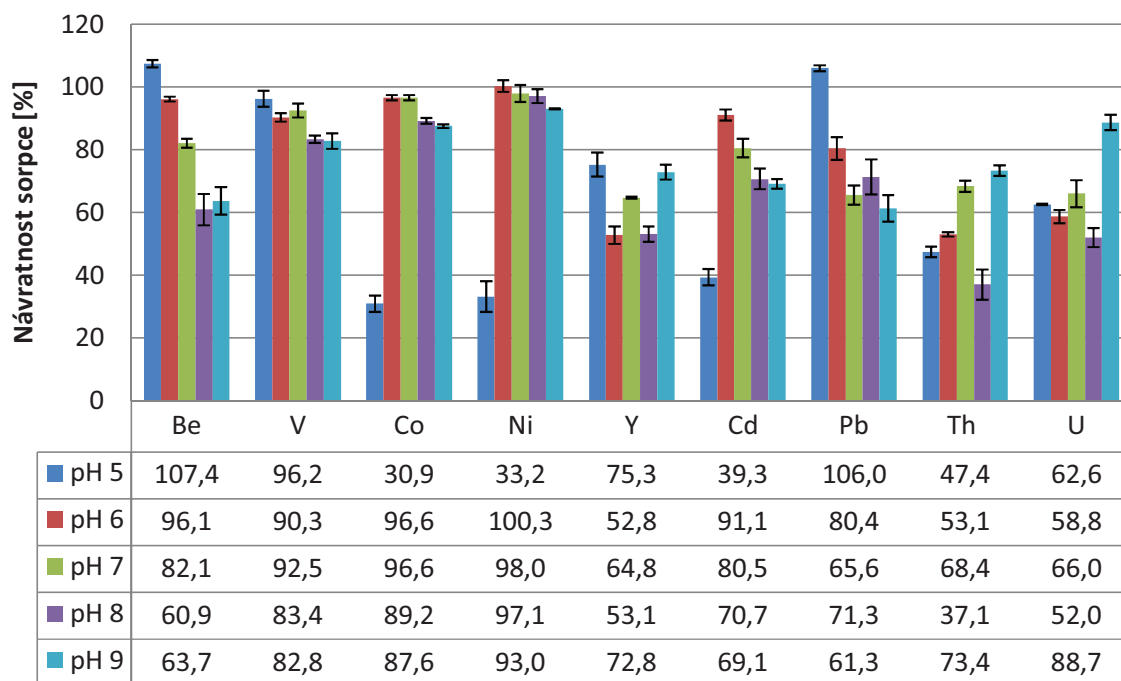
Obr. č. 41: Vliv pH v přítomnosti 8-HQS. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu při daném pH; Sorpce: 20 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ standardu a 900 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ 8-HQS v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu v prostředí 1 mol $\cdot$ l $^{-1}$ HCl.

Tabulka 22. Vliv přítomnosti Zephyraminu na návratnosti sorpcí sledovaných analytů v přítomnosti 8-HQS. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: 20 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ standardu a 900 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ 8-HQS; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol $\cdot$ l $^{-1}$ HCl.

	pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
⁹ Be	82,9±2,7	83,1±2,5	62,3±2,5	73,0±3,1
⁵¹ V	79,5±1,0	47,8±1,6	82,1±1,1	47,5±1,1
⁵⁹ Co	91,3±1,0	92,5±1,1	73,4±2,0	88,7±1,2
⁶⁰ Ni	61,1±2,9	37,0±2,3	53,5±2,4	13,3±0,8
⁸⁹ Y	54,4±1,3	55,4±1,4	40,5±3,5	49,1±1,9
¹¹¹ Cd	93,2±1,7	91,7±1,2	83,5±1,4	88,6±0,8
²⁰⁸ Pb	64,2±2,7	67,5±1,9	52,5±2,9	71,3±2,0
²³² Th	63,8±3,0	43,0±2,2	39,6±1,9	53,8±2,8
²³⁸ U	58,6±0,5	60,4±1,9	62,9±1,7	72,0±1,0

25.2.3. Vliv sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny (ALS)

Obr. č. 42 zobrazuje závislost návratností sorpce pro sledované analyty v přítomnosti ALS a tenzidu Zephyraminu na testovaných hodnotách pH od 5 do 9. Se zvyšující se hodnotou pH dochází k poklesu návratností sorpce pro ⁹Be, ⁵¹V, ⁸⁹Y a ²⁰⁸Pb. V případě ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni a ¹¹¹Cd dochází nejprve k výraznému nárůstu návratnosti sorpce a následnému mírnému poklesu návratnosti se zvyšující se hodnotou pH. Ke střídavému nárůstu a poklesu s měnící se hodnotou pH dochází v případě ⁸⁹Y, ²³²Th a ²³⁸U.



Obr. č. 42: Vliv pH v přítomnosti ALS. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu při daném pH; Sorpce: 20 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ standardu a 900 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ ALS v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol $\cdot$ l $^{-1}$ HCl.

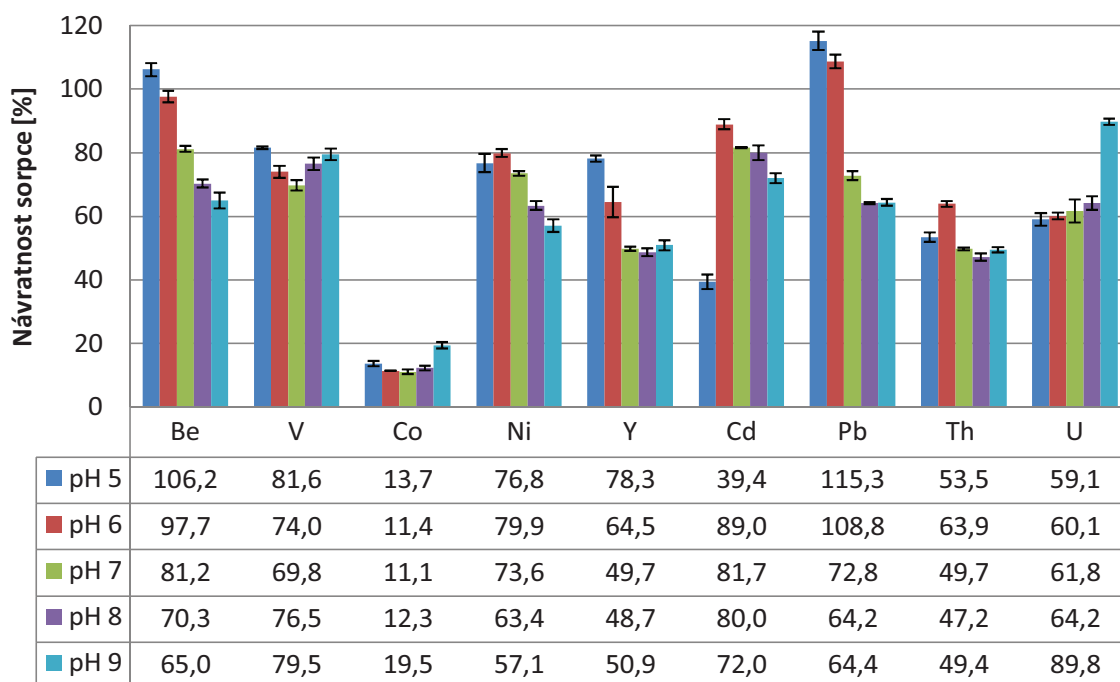
Tabulka 23. Vliv přítomnosti Zephyraminu na návratnosti sorpcí sledovaných analytů v přítomnosti ALS. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: 20 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ standardu a 900 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ ALS; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol $\cdot$ l $^{-1}$ HCl.

	pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
⁹ Be	96,1±0,7	98,4±3,3	60,9±5,0	75,2±4,2
⁵¹ V	90,3±1,4	41,5±1,5	83,4±1,2	58,4±1,4
⁵⁹ Co	96,6±0,9	98,4±0,8	89,2±0,9	94,1±1,6
⁶⁰ Ni	100,3±1,9	105,8±0,7	97,1±2,2	97,5±1,7
⁸⁹ Y	52,8±2,8	59,7±2,2	53,1±2,4	42,3±1,0
¹¹¹ Cd	91,1±1,8	95,8±1,0	70,7±3,3	87,0±2,0
²⁰⁸ Pb	80,4±3,6	88,8±2,1	71,3±5,6	63,2±0,8
²³² Th	53,1±0,7	35,4±2,0	37,1±4,8	26,1±0,9
²³⁸ U	58,8±2,1	63,0±2,5	52,0±3,1	83,5±3,0

U většiny analytů se sorpce bez tenzidu a s tenzidem neliší o více než 9 %. U ⁸⁹Y a ²³²Th je návratnost sorpce v přítomnosti tenzidu vyšší o 11 % při pH 8, tatáž situace je u ²³²Th i při pH 6, tentokrát je návratnost vyšší o 18 %. Stejná situace nastala i u ⁵¹V, kde je návratnost v přítomnosti tenzidu při pH 6 vyšší o 48 % a při pH 8 o 25 %. Negativní efekt přítomnosti Zephyraminu byl zaznamenán u ⁹Be, kde došlo k poklesu návratnosti sorpce o 14 %, dále u ⁸⁹Y o 16 % a nejvyšší pokles byl zaznamenán pro ²³²U o 32 %.

25.2.4. Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)

Na obr. č. 43 je zobrazena závislost návratnosti sorpce v přítomnosti organického činidla PAR a kationtového tenzidu Zephyraminu na testované hodnotě pH v rozmezí 5 – 9. K poklesu návratnosti sorpce se vzrůstající hodnotou pH dochází u ^9Be , ^{60}Ni , ^{89}Y , ^{208}Pb a ^{232}Th . U ^{111}Cd dochází nejprve k výraznému nárůstu návratnosti a následně k jejímu pozvolnému poklesu s rostoucí hodnotou pH. Závislost, u níž dochází nejprve k poklesu návratnosti sorpce a následně k jejímu opětovnému nárůstu se vzrůstající hodnotou pH, byla zaznamenána pro ^{51}V a ^{59}Co . Vzrůstající trend závislosti návratnosti na zvyšující se hodnotě pH byl zaznamenán pro ^{238}U .



Obr. č. 43: Vliv pH v přítomnosti PAR. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu při daném pH; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

V porovnání sorpcí s tenzidem a bez přítomnosti tenzidu za současné přítomnosti PAR dochází u ^9Be , ^{59}Co a ^{111}Cd ke změnám v rozmezí 10 %. K výraznému zvýšení návratnosti sorpce došlo u ^{51}V o 24 – 30 %, ^{60}Ni o 51 – 56 %, ^{89}Y o 23 % (pH 8), ^{208}Pb o 13– 24 % a ^{232}Th o 16 – 19 %. Naopak v přítomnosti tenzidu klesla návratnost sorpce pro ^{238}U o 11 % (pH 8).

Tabulka 24. Vliv přítomnosti Zephyraminu na návratnosti sorpcí sledovaných analytů v přítomnosti PAR. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tensid použit; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ PAR; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl.

	pH = 6		pH = 8	
	s tensidem	bez tensidu	s tensidem	bez tensidu
⁹ Be	97,7±1,8	99,7±1,6	70,3±1,2	65,6±1,3
⁵¹ V	74,1±1,9	50,0±2,1	76,6±2,0	47,2±1,8
⁵⁹ Co	11,4±0,1	6,1±0,3	12,3±0,7	4,3±0,3
⁶⁰ Ni	79,9±1,2	24,2±2,3	63,4±1,4	11,5±1,7
⁸⁹ Y	64,5±4,8	54,2±4,1	48,7±1,2	26,3±1,3
¹¹¹ Cd	89,0±1,6	98,9±1,0	80,0±2,3	85,2±2,2
²⁰⁸ Pb	108,8±2,2	85,0±2,0	64,2±0,3	50,7±2,7
²³² Th	63,9±0,9	48,3±2,2	47,2±1,2	28,3±2,5
²³⁸ U	60,1±1,1	60,1±3,7	64,2±2,2	74,5±3,2

25.2.5. Sorpce bez přítomnosti organického činidla

V tabulce č. 25 jsou uvedeny výsledky pro sorpce bez přítomnosti jakéhokoliv organického činidla. Jsou zde porovnávány sorpce bez použití tensidu a v jeho přítomnosti. Lze konstatovat, že rozdíly mezi těmito sorpcemi se pohybují v intervalu 10 % pro všechny sledované analyty a obě testované hodnoty pH. Výjimku tvoří ²³²Th, u které ho došlo k nárůstu návratnosti v přítomnosti tensidu až o 12 %. Ještě vyšší návratnosti sorpce bylo dosaženo pro ⁵¹V, kde při hodnotě pH 6 byl zaznamenán nárůst 27 %, při pH 8 pak 38 %.

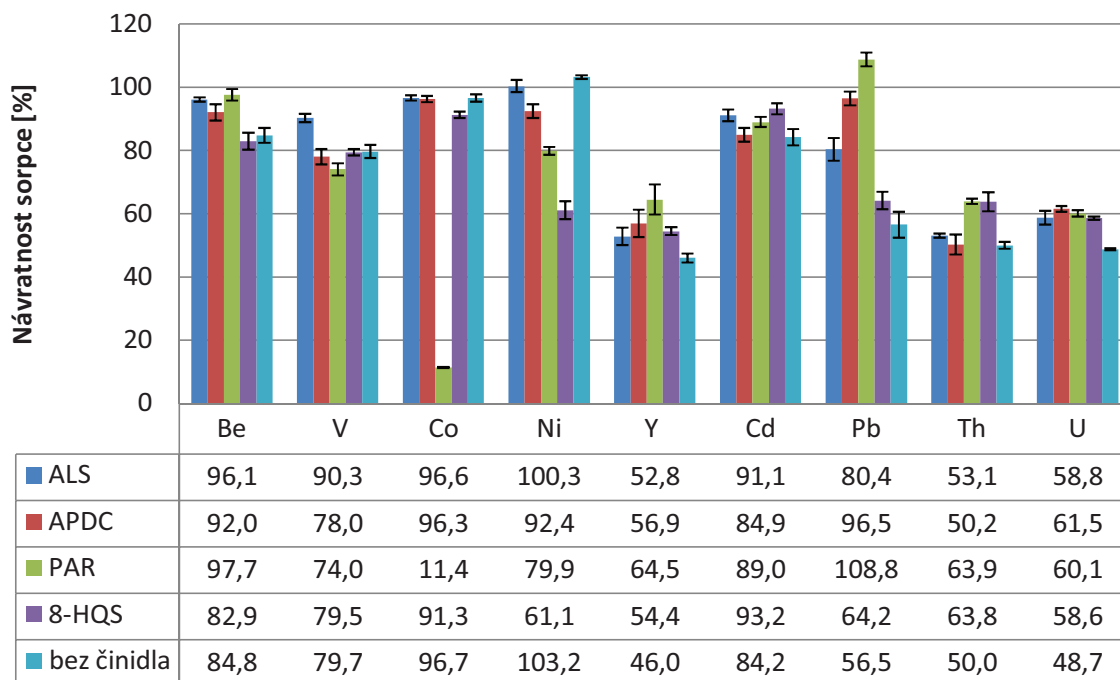
Tabulka 25. Vliv přítomnosti Zephyraminu na návratnosti sorpcí sledovaných analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tensid použit; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu v 50 ml s upraveným pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl.

	pH = 6		pH = 8	
	s tensidem	bez tensidu	s tensidem	bez tensidu
⁹ Be	84,8±2,3	83,4±1,7	73,3±1,4	75,0±2,3
⁵¹ V	79,7±2,1	53,3±1,4	82,1±2,5	43,5±1,3
⁵⁹ Co	96,7±1,2	98,0±2,5	92,1±1,1	95,0±2,4
⁶⁰ Ni	103,2±0,6	104,6±0,6	103,5±4,5	100,2±3,1
⁸⁹ Y	46,0±1,4	53,8±2,7	53,4±2,4	51,4±2,4
¹¹¹ Cd	84,2±2,6	94,1±1,5	80,6±1,9	87,3±2,3
²⁰⁸ Pb	56,5±4,1	62,9±4,7	61,8±1,2	60,9±2,5
²³² Th	50,0±1,1	47,1±1,7	62,2±0,8	50,1±1,3
²³⁸ U	48,7±0,4	57,4±5,7	68,0±1,6	75,4±1,6

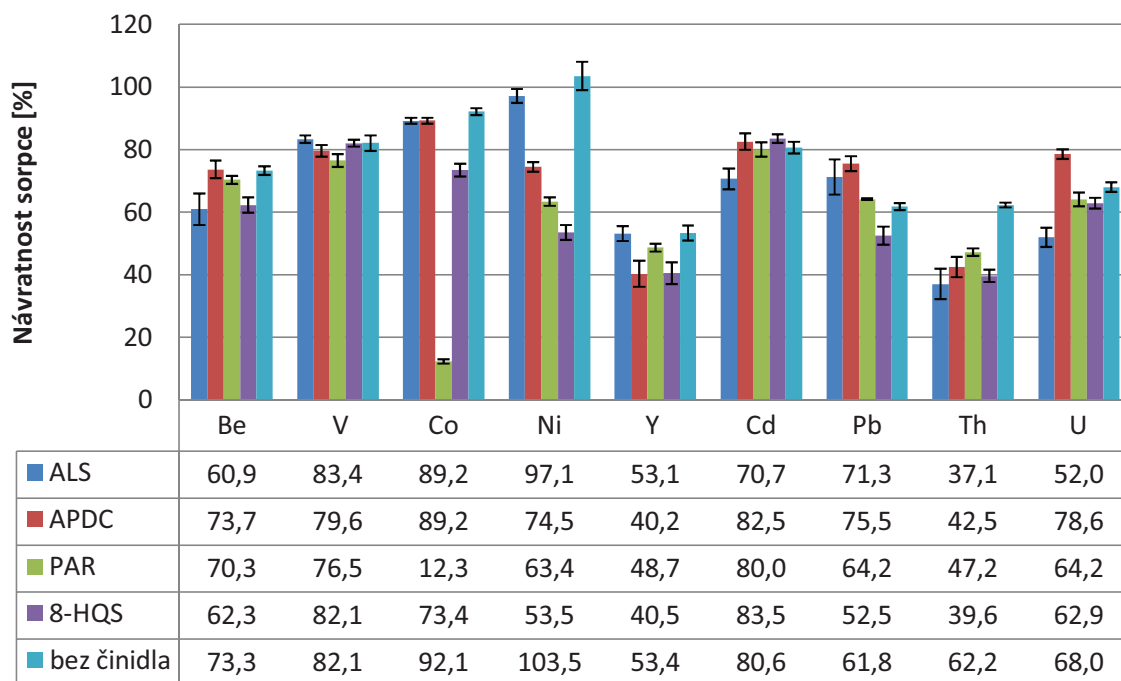
25.2.6. Souhrn vlivu organických činidel na účinnost sorpce

Na obrázcích č. 44 a 45 jsou porovnány návratnosti v přítomnosti různých činidel při hodnotách pH 6 a 8. Z obr. č. 44, kde byly sorpce provedeny při hodnotě pH 6, lze vyčíst, že návratnosti jsou v přítomnosti organických činidel ve většině případů vyšší, popřípadě stejné jako sorpce bez použití organického činidla. Pouze v případě ⁶⁰Ni je návratnost sorpce bez organických činidel nepatrně vyšší než návratnosti sorpce s organickými činidly. Trochu jiná

situace je při sorpci s hodnotou pH 8, kde naopak ve většině případů je nejvyšší návratnosti dosaženo bez použití organických činidel. Pouze v případě ^{208}Pb bylo dosaženo s použitím organických činidel vyšší návratnosti sorpce kromě činidla 8-HQS. Nepatrně vyšších návratností v přítomnosti organických činidel bylo dosaženo i pro ^{111}Cd a v případě použití APDC i pro ^{238}U .



Obr. č. 44: Vliv organických činidel na účinnost sorpce analytů, na sorbentu Silikagel. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s pH 6, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu při pH 6; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ organického činidla v 50 ml při pH 6; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu v poměru 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

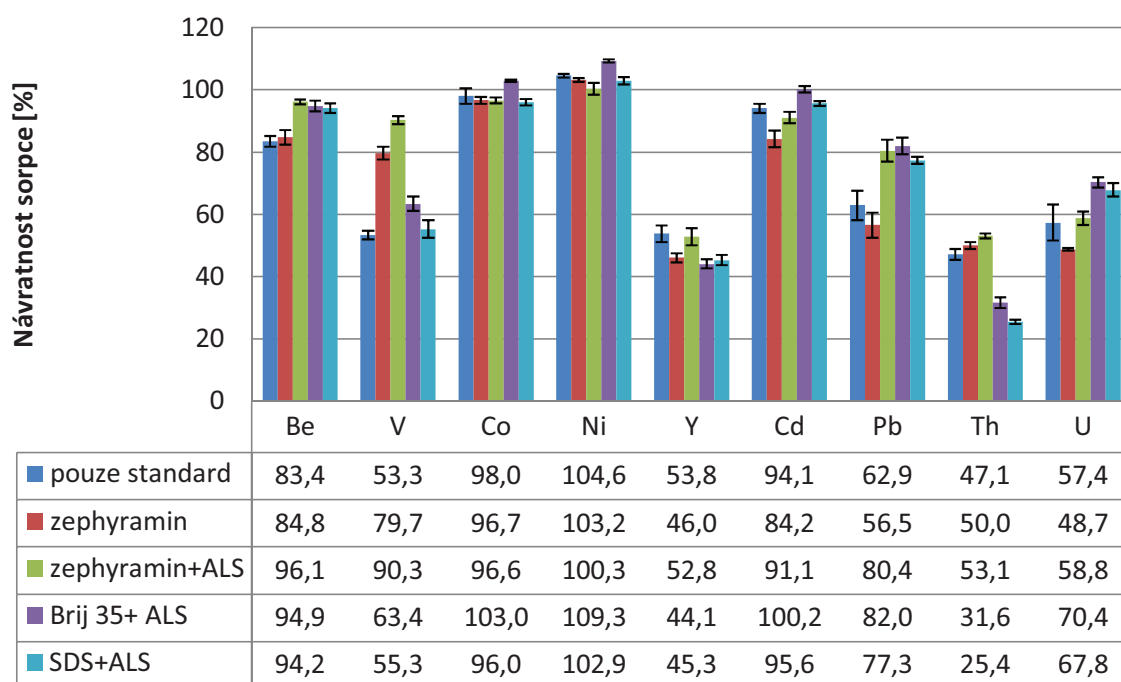


Obr. č. 45: Vliv organických činidel na účinnost sorpce analytů, na sorbentu Silikagel. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s pH 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu při pH 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ organického činidla v 50 ml při pH 8; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu v poměru 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

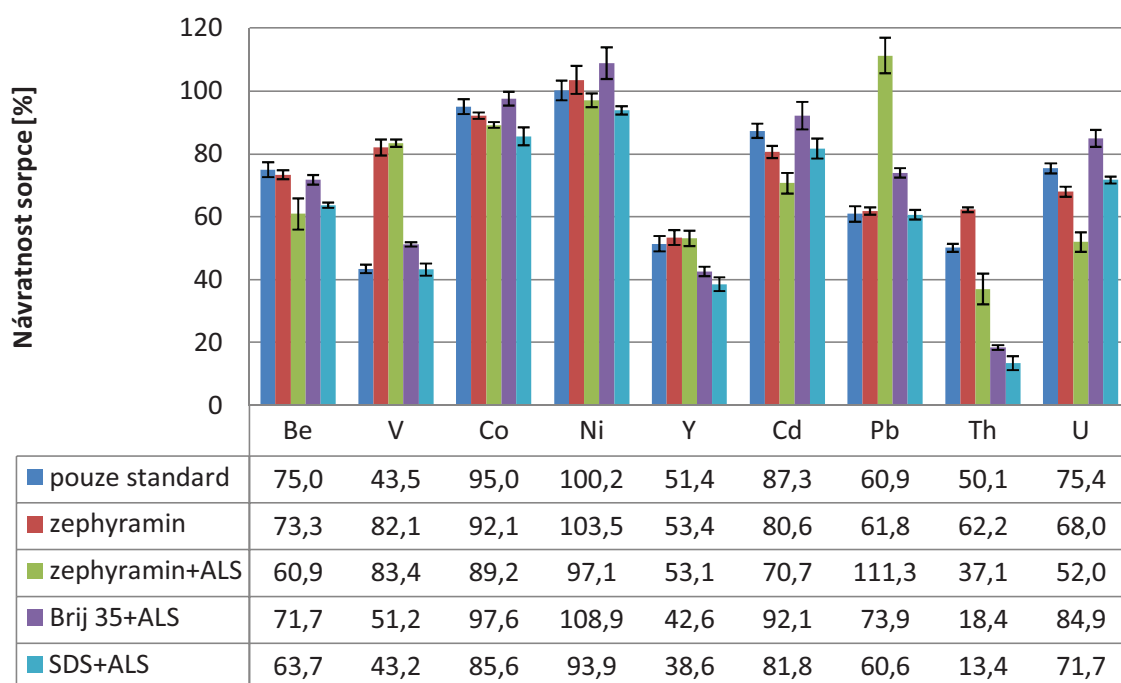
25.3. Vliv různých typů tenzidů na účinnost sorpce

V této kapitole je závěrečné porovnání sorpce pouze samotného standardu bez použití tenzidu a organického činidla, následuje sorpce pouze s použitím tenzidu Zephyraminu v kondicionačním kroku, bez přítomnosti organického činidla. Dále následuje sorpce analytů v přítomnosti organického činidla ALS a tenzidu Zephyraminu (jako zástupce kationtového tenzidu) v kondicionačním kroku. Pro úplnost byl jako zástupce neiontového tenzidu použit Brij 35 v kondicionačním kroku, taktéž bylo u této sorpce použito organické činidlo ALS. Jako zástupce aniontového tenzidu byl testován dodecylsírán sodný (SDS) v kondicionačním kroku, taktéž bylo použito organické činidlo ALS. Výsledky jsou zobrazeny na obr. č. 46 a 47.

Nejčastěji se rozdíly mezi jednotlivými sorpcemi pohybují u jednotlivých analytů v rámci 15 %. Opět je zřejmé, že největší význam má kationtový tenzid v případě návratnosti ^{51}V , u něhož dochází k nárůstu návratnosti o 30-40 %. Lze říci, že při nižší testované hodnotě pH jsou návratnosti v přítomnosti všech typů tenzidů nepatrně vyšší, s výjimkou ^{89}Y a ^{232}Th , kde naopak dochází k poklesu návratnosti. Naopak při vyšší hodnotě pH je přítomnost tenzidů spíše nežádoucí a dochází ve většině případů k poklesu návratností v porovnání sorpce bez tenzidu a bez organického činidla.



Obr. č. 46: Porovnání návratností sorpcí v přítomnosti různých typů tenzidů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody při pH 6, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ roztoku tenzidu o pH 6; Sorpce: 20 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ standardu a 900 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ ALS v 50 ml o pH 6; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol $\cdot$ l $^{-1}$ HCl.



Obr. č. 47: Porovnání návratností sorpcí v přítomnosti různých typů tenzidů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody při pH 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ roztoku tenzidu o pH 8; Sorpce: 20 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ standardu a 900 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ ALS v 50 ml o pH 8; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol $\cdot$ l $^{-1}$ HCl.

26. Aplikace sorpčního postupu na reálné podmínky

26.1. Aplikace sorpčního postupu s využitím Silikagelu-C18

26.1.1. Vliv matričních prvků na účinnost sorpce

Pro testování vlivu matričních prvků ve vodách na sorpci v přítomnosti organického činidla ALS a tenzidu Zephyraminu, které byly zvoleny pro optimální postup sorpce na sorbentu Silikagel-C18, byly vybrány následující prvky: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} a Fe^{3+} . Prvky byly stejně jako v úvodní části, rozděleny do tří skupin podle koncentračních hladin, ve kterých se přirozeně vyskytují v přírodních vodách. Vždy byly testovány u každého prvku tři koncentrační hladiny. Do první skupiny patří Al^{3+} a Fe^{3+} , testované koncentrační hladiny byly 1, 10 a 100 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, do druhé skupiny patří pouze hořčík, který byl testován v koncentracích 10, 100 a 500 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Do poslední skupiny patří Na^+ , K^+ a Ca^{2+} , u nichž byly testovány nejvyšší koncentrační hladiny, a to 100, 500 a 1000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

V případě ^9Be má největší efekt nejvyšší testovaná koncentrace Fe^{3+} , u které klesla návratnost ^9Be o 25 %. U ostatní matričních prvků se návratnost snížila maximálně o 5 %. Stejná situace je i u ^{51}V , největší pokles návratnosti byl zaznamenán pro Al^{3+} o 49 % a Fe^{3+} o 12 %. Podstatně horší situace je u ^{59}Co a ^{111}Cd , kde návratnosti klesly až na pouhých 20 % v některých případech ještě méně až na jednotky procent. Obdobný pokles je zaznamenán i pro ^{60}Ni , kde se návratnosti pohybují kolem 40 %, u dalších matričních prvků klesla návratnost až na pouhých 20 %. U ^{89}Y se návratnosti pohybují nejčastěji mezi 60-75 %, což odpovídá návratnosti sorpce za optimálních podmínek. Návratnost sorpce ^{208}Pb v přítomnosti Al^{3+} a Fe^{3+} se pohybuje mezi 85-95 %, u ostatních matričních prvků jsou návratnosti v rozmezí 60-80 %. Návratnosti pro ^{232}Th se pohybují v přítomnosti matričních prvků nejčastěji v rozmezí 30-50 %, s výjimkou Al^{3+} , kde se návratnosti zvýšily na 60-80 %. Podobná situace je i u ^{238}U , kde návratnosti sorpce v přítomnosti Al^{3+} dosahují až 90 %, v přítomnosti ostatních matričních prvků se návratnosti pohybují nejčastěji v rozmezí 60-80 %.

Tabulka 26. Vliv matričních prvků na návratnosti sorpcí sledovaných analytů na Silikagelu-C18. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ALS a příslušná koncentrace matričního daného prvku v 50 ml s upraveným pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

	c (mg·l ⁻¹)	⁹ Be 6	⁵¹ V 6	⁵⁹ Co 6	⁶⁰ Ni 6	⁸⁹ Y 8	¹¹¹ Cd 6	²⁰⁸ Pb 6	²³² Th 8	²³⁸ U 8
Al³⁺	1	97±3	97±1	20±2	26±1	80±2	21±2	80±1	64±2	83±2
	10	99±2	51±2	47±2	57±3	99±1	51±1	87±3	62±2	98±1
	100	97±1	82±1	27±3	51±4	94±2	30±3	92±4	85±4	94±2
Fe³⁺	1	94±3	90±1	25±1	37±1	76±2	31±2	86±3	48±4	74±3
	10	93±2	94±1	32±2	41±2	96±1	31±2	96±1	53±2	84±1
	100	76±4	88±2	23±1	44±2	*	26±2	93±3	*	*
Mg²⁺	10	95±2	100±1	20±1	27±2	57±3	21±1	65±3	31±3	56±2
	100	91±3	100±1	1±0,1	14±2	72±2	3±1	61±3	53±1	73±2
	500	100±3	100±2	1±0,1	12±1	63±3	3±1	68±4	37±2	63±3
K⁺	100	96±2	98±4	23±1	42±3	69±1	23±1	77±2	42±2	71±2
	500	97±2	99±1	6±1	18±1	71±2	9±1	80±2	46±2	63±3
	1000	95±2	95±1	4±1	13±2	66±3	7±1	91±4	41±2	53±2
Na⁺	100	90±3	99±1	62±3	89±5	61±3	50±3	78±4	49±4	59±3
	500	96±2	98±3	27±2	38±3	61±1	27±2	75±3	36±2	67±3
	1000	97±4	98±4	16±1	28±2	62±2	21±1	73±3	36±1	57±1
Ca²⁺	100	104±1	98±1	4±1	16±1	71±1	6±1	80±1	28±4	71±2
	500	98±1	98±1	2±1	10±2	77±2	3±1	67±2	35±3	78±3
	1000	100±2	100±2	1±0,1	15±2	74±3	2±1	62±2	35±2	84±3

* Sorpci v přítomnosti $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ nebylo možné provést, jelikož již při nastavení požadované hodnoty pH 8 vznikly v roztoku jemné sraženiny.

Pozn. Čísla uvedená za jednotlivými analyty 6 a 8 značí pH testované sorpce.

Dále byly pro orientaci testovány nejběžnější anionty přítomné ve vodném prostředí. Testované koncentrace byly dohledány v literatuře, mělo by se jednat o nejvyšší koncentrace běžně se nacházející v přírodních povrchových i podzemních vodách (nikoliv ve vodách minerálních).

V tabulce č. 27 je uveden stručný přehled vlivu přítomnosti aniontů na návratnosti analytů. V případě ⁹Be dochází v přítomnosti všech testovaných aniontů k poklesu návratnosti o 10-20 %, zásadní vliv mají anionty na návratnosti ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni a ¹¹¹Cd, kde prakticky dojde k poklesu návratností na nulu, původní návratnosti optimalizovaného postupu pohybující se kolem 100 % klesly na 5 %, 15 % a 10 %. Návratnosti ²⁰⁸Pb klesly v přítomnosti aniontů v průměru o 30 %. V případě ⁵¹V a ⁸⁹Y nemají anionty na návratnosti sorpcí žádný efekt. Návratnosti sorpcí se pohybují ve stejných hladinách jako sorpce provedená za optimálních podmínek bez přítomnosti aniontů. U ²³²Th a ²³⁸U došlo naopak k mírnému nárůstu návratností a to v průměru o 10-20 %.

Tabulka 27. Vliv aniontů na návratnosti sorpcí sledovaných analytů na Silikagelu-C18. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ ALS a příslušná koncentrace aniontu v 50 ml při pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl.

anion	mg·l ⁻¹	⁹ Be 5	⁵¹ V 8	⁵⁹ Co 8	⁶⁰ Ni 8	⁸⁹ Y 5	¹¹¹ Cd 5	²⁰⁸ Pb 5	²³² Th 8	²³⁸ U 8
SO ₄ ²⁻	10	84±3	100±2	5±1	12±1	67±1	5±1	50±3	64±1	91±4
	100	88±2	98±1	3±1	11±1	70±3	5±1	52±2	72±2	90±3
PO ₄ ³⁻	1	85±4	99±1	5±1	14±1	65±1	5±1	51±3	66±2	89±4
Cl ⁻	50	77±3	99±1	4±1	13±1	65±1	5±1	53±3	60±3	88±2
NH ₄ ⁺	10	85±2	97±1	6±1	14±4	63±4	5±1	51±4	68±3	82±4
HCO ₃ ⁻	250	86±2	98±1	6±1	14±1	70±2	14±1	65±3	78±2	98±3

26.1.2. Aplikace stanovení sledovaných analytů na vybrané vzorky reálných vod

Pro studium sorpce sledovaných analytů na reálných vzorcích vod, byly využity získané předchozí poznatky na sorbentu Silikagel-C18 pro pět reálných vzorků vod.

Jednalo se o následující vzorky, voda z vysokohorského plesa s předpokládaným nízkým obsahem polutantů. Druhý byl vzorek odebraný z brněnského vodovodního řádu. Další tři vzorky byly získány z provozu, kde dochází k těžbě a zpracování uranových rud. Jeden vzorek pochází z Turonské zvodně, která je významným zdrojem podzemní vody, která může být do budoucna použita jako zdroj pitné vody pro místní oblast. Tato zvodně se nachází nad Cenomanskou zvodní, ve které probíhá chemická těžba uranu, která je nyní již u útlumu. Tyto dvě zvodně jsou od sebe odděleny nepropustným podložím. Jelikož bylo nutné vodu obohacenou uranem z Cenomanské zvodně dostat na povrch k jejímu dalšímu zpracování, musely být k tomuto účelu z povrchu navrtány vrty, které v první řadě procházejí Turonskou zvodní a následně přes nepropustné podloží až do zvodně Cenomanské. Proto je Turonská zvodně neustále kontrolována, zda-li nedochází k její kontaminaci vodami ze zvodně Cenomanské. Další vzorek je z retenční nádrže, kde jsou shromažďovány již vyčištěné vody z provozu chemické těžby před samotným vypuštěním do místní vodoteče. Poslední vzorek je pak z místní řeky Ploučnice, kam jsou posléze vypouštěny vyčištěné vody z provozu chemické těžby. Podrobný popis vzorků je uveden v experimentální části této práce.

Z důvodu přesnějšího pohledu na testované vody byly u těchto vzorků stanoveny obsahy jak makroprvků (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ a Fe³⁺), tak i sledovaných analytů. Analýza byla provedena pomocí přístroje ICP-MS. Všechny vzorky vod byly okyseleny pomocí kyseliny dusičné na koncentraci 0,5%. Výsledky obsahu jednotlivých makroprvků ve vzorcích vod jsou uvedeny v tabulce č. 28.

Tabulka 28: Přehled obsahu makroprvků v testovaných reálných vzorcích vod

c (mg·l ⁻¹)	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Fe ³⁺
1	0,498±0,002	0,062±0,002	0,0127±0,0004	0,191±0,001	0,603±0,011	0,0004±0,0001
2	2,671±0,022	3,581±0,021	0,0008±0,0002	2,084±0,006	113,733±0,579	0,0149±0,0002
3	30,573±0,143	3,351±0,010	0,0048±0,0002	11,310±0,104	199,133±1,668	0,0260±0,0015
4	41,723±0,180	14,467±0,071	0,0114±0,0004	18,734±0,019	42,593±0,158	0,0040±0,0001
5	3,076±0,025	0,0303±0,0002	0,0018±0,0001	1,036±0,001	0,451±0,008	0,0044±0,0001

1 – vzorek z vysokohorského plesa, 2 – vzorek z brněnského vodovodního řádu, 3 – vzorek z řeky Ploučnice, 4 – vzorek z Turonské zvodně, 5 – vzorek z Retenční nádrže

V následující tabulce č. 29 jsou uvedeny výsledky návratnosti pro sledované analyty v reálných vzorcích vod. Sorpce byly provedeny na Silikagelu-C18, jelikož z testovaných druhů Silikagelů, zde bylo dosaženo nejlepších výsledků návratností sorpce pro většinu sledovaných analytů. Vedle každého analytu je vždy uvedeno pH při níž byla sorpce provedena. Následuje návratnost sorpce za optimálních podmínek provedených v destilované vodě, jelikož u některých analytů nebylo přes veškeré snahy dosaženo kvantitativní sorpce, jsou zde uvedeny maximální dosažené hodnoty optimálního sorpčního postupu na Silikagelu-C18. Následuje sloupec s koncentracemi analytů zjištěnými přímou analýzou vzorků vod pouze po jejich okyselení kyselinou dusičnou. Hodnoty některých analytů byly pod mezí detekce, což vedlo k závěru, že by bylo vhodné k testovaným vzorkům vod přidat známou koncentrací sledovaných analytů, aby bylo možné stanovit všechny cílové analyty. Ke všem testovaným vzorkům vod byl přidán standardní přídavek o koncentraci 20 µg·l⁻¹ roztoku standardu. Naměřené koncentrace vzorků s přídavkem standardu podrobených prekoncentračnímu postupu jsou uvedeny v dalším sloupci. Jako poslední údaj je vypočtená návratnost sledovaných analytů v naspikovaných vzorcích vod, tučným písmem jsou zvýrazněny návratnosti, které jsou v dobré shodě se sorpcemi provedenými v destilované vodě.

Sorpční postup na Silikagelu-C18 byl proveden následujícím způsobem: kondicionace byla provedena 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s upravenou hodnotou pH 6 nebo 8 (uvedeno vedle analytu), 10 ml roztoku Zephyraminu o koncentraci 5·10⁻⁴ mol·l⁻¹ s taktéž upravenou hodnotou pH 6 nebo 8. Pro samotnou sorpci byl k 50 ml roztoku vzorku vody naspikovaného 20 µg·l⁻¹ roztoku standardu (každého sledovaného analytu) přidán 5-ti násobný hmotnostní nadbytek ALS (900 µg·l⁻¹). Eluce byla provedena směsí ethanolu a acetonu v poměru 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl. Každý vzorek byl takovýmto způsobem připraven a následně analyzován čtyřikrát.

Na základě výsledků uvedených v tabulce č. 37 lze říci, že nejspolehlivěji je aplikovaný prekoncentrační postup účinný na ⁵¹V, u kterého je dosaženo návratností 89-100 % ve všech testovaných vzorcích vod. Velmi dobrých výsledků je dosaženo i pro ⁹Be, kde se návratnosti pohybovali 89-103 %, kromě vzorku z vysokohorského plesa, kde návratnost byla o 10 % nižší a pohybovala se kolem 80 %. Uspokojivých výsledků bylo dosaženo i pro ²⁰⁸Pb, u kterého se návratnosti v reálných vzorcích vod pohybovaly v rozmezí 70-83 % (tyto hodnoty odpovídají návratnostem dosažených v destilované vodě), kromě vzorku z řeky Ploučnice, kde návratnost dosáhla hodnoty pouze 54 %. U dvou vzorků bylo dosaženo shody s teoretickou hodnotou návratnosti i u ⁸⁹Y a to u vzorku z vysokohorského plesa a Turonské zvodně. U třech vzorků bylo dosaženo o 10 % vyšší návratnosti oproti teorii pro ²³⁸U. Bohužel u ostatních analytů nebylo dosaženo návratností sorpce zjištěných pro

optimální postup v destilované vodě z důvodů matričních efektů, které sorpci zabránily. Tyto efekty byly zřejmě již při testování vlivu matričních prvků na návratnosti jednotlivých analytů.

Tabulka 29: Přehled obsahu sledovaných analytů a jejich návratnosti v reálných vzorcích vod.

Návratnost optimálního postupu	%	Pleso			Vodovodní voda		
		Přímá analýza	Spike 20 µg·l ⁻¹	Návratnost	Přímá analýza	Spike 20 µg·l ⁻¹	Návratnost
		µg·l ⁻¹	µg·l ⁻¹	%	µg·l ⁻¹	µg·l ⁻¹	%
⁹ Be 6	102±3	< LOD	15,9±0,2	80	< LOD	19,6±0,7	98
⁵¹ V 6	99±1	0,034±0,004	17,9±0,1	89	0,040±0,002	20,3±0,2	100
⁵⁹ Co 6	100±1	0,030±0,001	1,5±0,1	7	0,064±0,001	0,2±0,1	1
⁶⁰ Ni 6	108±2	0,190±0,008	3,9±0,4	19	1,118±0,028	1,8±0,2	7
⁸⁹ Y 8	68±3	0,019±0,002	14,2±0,3	71	0,058±0,002	18,3±0,8	90
¹¹¹ Cd 6	96±1	0,059±0,003	2,7±0,2	13	0,037±0,001	0,5±0,1	2
²⁰⁸ Pb 6	79±5	0,186±0,002	14,6±0,3	70	0,242±0,014	16,0±0,8	75
²³² Th 8	55±4	< LOD	0,5±0,1	3	0,039±0,019	1,9±0,2	9
²³⁸ U 8	80±2	< LOD	20,7±0,4	104	0,407±0,002	20,2±0,3	92

Návratnost optimálního postupu	%	Ploučnice			Turonská zvědeň		
		Přímá analýza	Spike 20 µg·l ⁻¹	Návratnost	Přímá analýza	Spike 20 µg·l ⁻¹	Návratnost
		µg·l ⁻¹	µg·l ⁻¹	%	µg·l ⁻¹	µg·l ⁻¹	%
⁹ Be 6	102±3	< LOD	20,6±0,3	103	1,127±0,060	25,7±0,4	100
⁵¹ V 6	99±1	0,848±0,009	24,1±0,1	99	0,258±0,009	20,8±0,2	98
⁵⁹ Co 6	100±1	0,075±0,005	0,4±0,1	2	5,734±0,032	0,6±0,1	1
⁶⁰ Ni 6	108±2	2,343±0,036	4,3±0,4	14	20,910±0,130	3,8±0,1	3
⁸⁹ Y 8	68±3	0,026±0,001	17,1±0,2	85	3,728±0,029	30,7±0,9	79
¹¹¹ Cd 6	96±1	0,059±0,003	0,5±0,1	2	1,113±0,019	0,6±0,1	2
²⁰⁸ Pb 6	79±5	7,602±0,364	31,4±0,9	54	0,021±0,005	16,7±0,3	83
²³² Th 8	55±4	0,067±0,053	5,3±0,3	26	< LOD	6,4±0,5	32
²³⁸ U 8	80±2	3,470±0,033	33,4±0,3	89	19,327±0,116	107,6±1,1	92

Návratnost optimálního postupu	%	Retenční nádrž		
		Přímá analýza	Spike 20 µg·l ⁻¹	Návratnost
		µg·l ⁻¹	µg·l ⁻¹	%
⁹ Be 6	102±3	< LOD	17,8±0,5	89
⁵¹ V 6	99±1	0,043±0,003	19,7±0,1	97
⁵⁹ Co 6	100±1	0,136±0,007	1,7±0,2	8
⁶⁰ Ni 6	108±2	1,509±0,002	4,2±0,1	15
⁸⁹ Y 8	68±3	< LOD	11,1±0,8	56
¹¹¹ Cd 6	96±1	0,014±0,002	2,9±0,4	14
²⁰⁸ Pb 6	79±5	0,184±0,008	15,3±0,6	73
²³² Th 8	55±4	< LOD	3,8±0,5	19
²³⁸ U 8	80±2	0,011±0,001	13,7±1,1	68

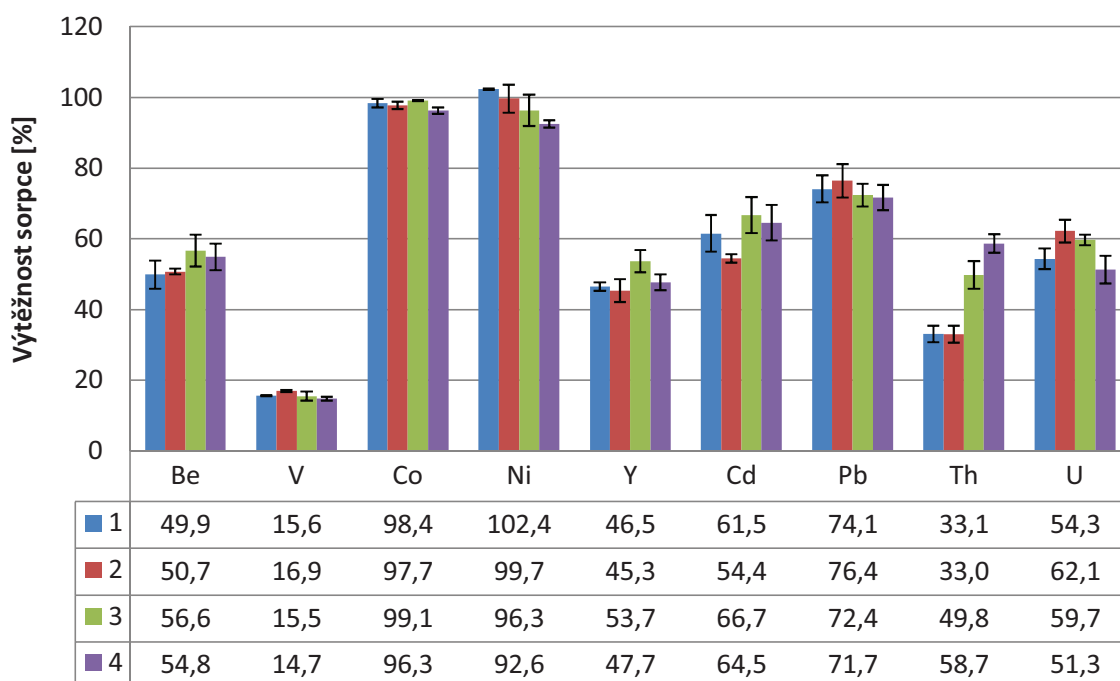
27. Optimalizace sorpčního procesu na sorbentu Strata SDB-L

V této části práce je pozornost věnována optimalizaci všech faktorů ovlivňujících výtěžnost sorpčního procesu na sorbentu Strata SDB-L. Jedná se o nepolární sorbent, kopolymer styrenu a divinylbenzenu. Svými vlastnosti je velice podobný Amberlitu XAD-1180.

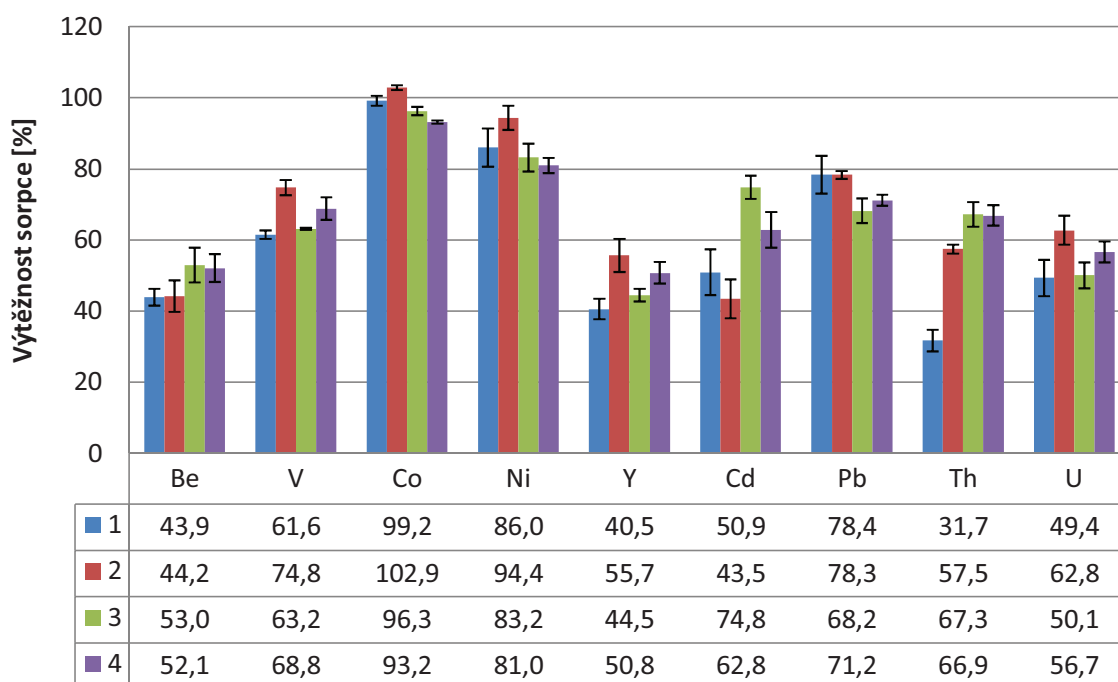
27.1. Vliv eluční směsi

Byly testovány opět čtyři různé eluční směsi, jejichž složení je totožné jako u sorbentu Silikagel-C18 a je uvedeno na straně č. 69.

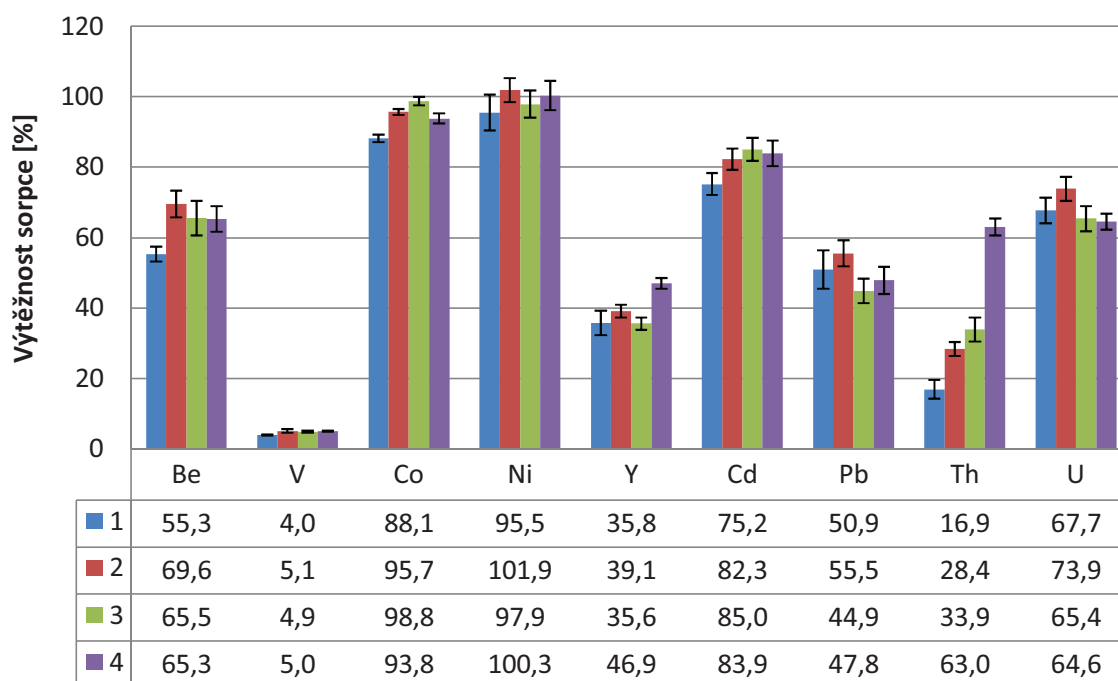
Sorpce byly provedeny jak bez přítomnosti Zephyraminu, tak i v jeho přítomnosti v kondicionačním kroku v ověřené koncentraci $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Na základě předchozích výsledků byly sorpce provedeny opět pro dvě hodnoty pH 6 a 8. Výsledky jsou zobrazeny na obrázcích č. 48-51.



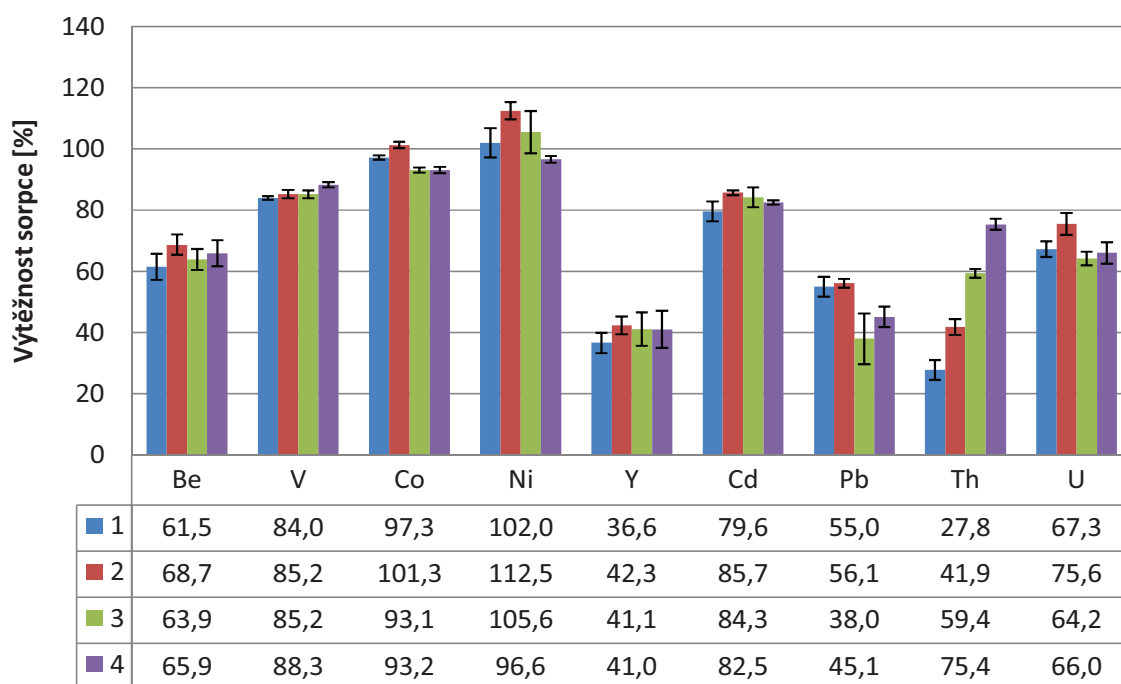
Obr. č. 48: Vliv eluční směsi. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při pH 6; Eluce: čísla určují použitou eluční směs, jejíž složení je popsáno v textu.



Obr. č. 49: Vliv eluční směsi. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku tenzidu Zephyraminu pH 6; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ PAR v 50 ml při pH 6; Eluce: čísla určují použitou eluční směs, jejíž složení je popsáno v textu.



Obr. č. 50: Vliv eluční směsi. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 8; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ PAR v 50 ml při pH 8; Eluce: čísla určují použitou eluční směs, jejíž složení je popsáno v textu.

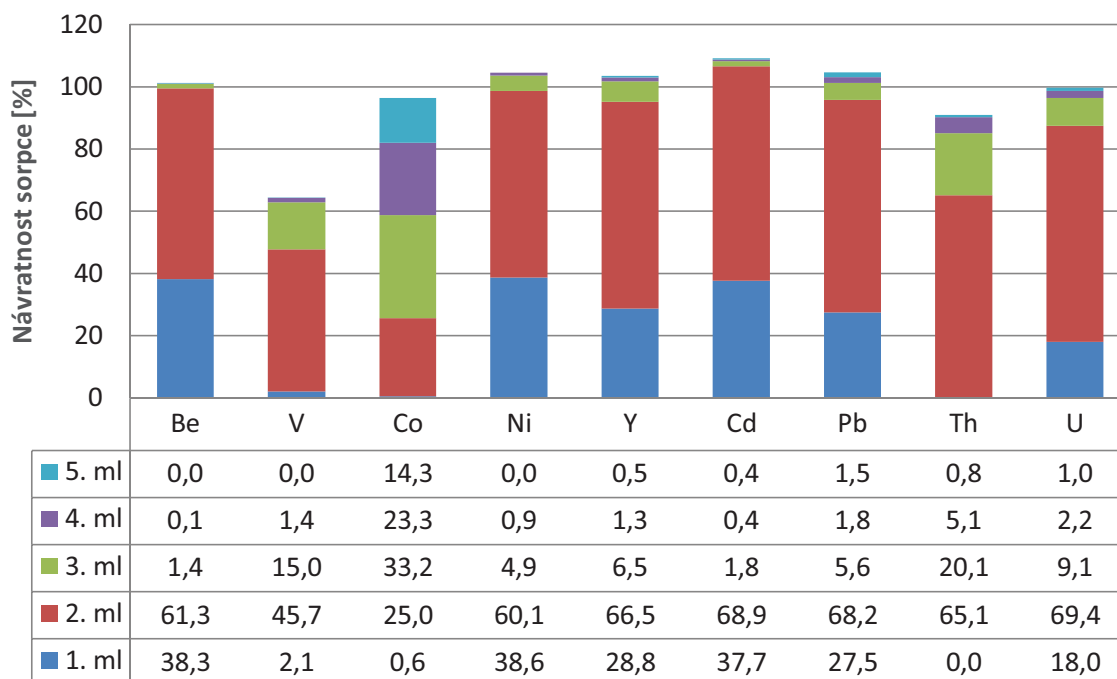


Obr. č. 51: Vliv eluční směsi. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku tenzidu Zephyraminu pH 8; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ PAR v 50 ml při pH 8; Eluce: čísla určují použitou eluční směs, jejíž složení je popsáno v textu.

Získané výsledky jsou pro všechny eluční směsi podobné, nejčastěji se od sebe liší v rozpětí 10 %. U některých analytů bylo rozpětí o něco vyšší až kolem 15 % (⁹Be, ⁵¹V, ⁶⁰Ni, ⁸⁹Y, ¹¹¹Cd, ²⁰⁸Pb a ²³²U). Největších rozdílů bylo dosaženo v rozpětí 30-47 % a to u ¹¹¹Cd a ²³²Th. Jako nejvhodnější jeví se eluční směs, z hlediska nejvyšších návratností sorpcí pro většinu sledovaných analytů byla vybrána směs etanolu a 1 mol·l⁻¹ HCl v poměru 1:1 (tato směs je v obrázcích označena číslem 4). Tato směs byla použita pro eluci ve všech dalších testech prováděných na sorbentu Strata SDB-L.

27.2. Vliv použitého objemu eluční směsi

Byl testován objem eluční směsi nezbytný pro eluci všech analytů. Eluce byla provedena po 1 ml až do celkového objemu 10 ml. Každý ml eluční směsi byl samostatně odpařen a proměřen. Porovnáním provedené sorpce na obr. č. 52 a obr. č. 62 při stejné hodnotě pH, lze konstatovat, že u analytů ⁹Be, ⁵¹V, ⁶⁰Ni, ⁸⁹Y, ¹¹¹Cd a ²⁰⁸Pb bylo kvantitativní eluce dosaženo v prvních třech ml eluční směsi, pro eluci ⁵⁹Co, ²³²Th a ²³⁸U bylo zapotřebí minimálně 5 ml eluční směsi. Na doporučení výrobce kolonek byl celkový objem používaný pro kvantitativní eluci analytů zdvojnásoben. Nadále je tedy k eluci u všech dalších sorpcí používán objem 10 ml směsi ethanolu a 1 mol·l⁻¹ HCl v poměru 1:1.



Obr. č. 52: Vliv použitého objemu eluční směsi. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 5, poté 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu SDS pH 5; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při pH 5; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

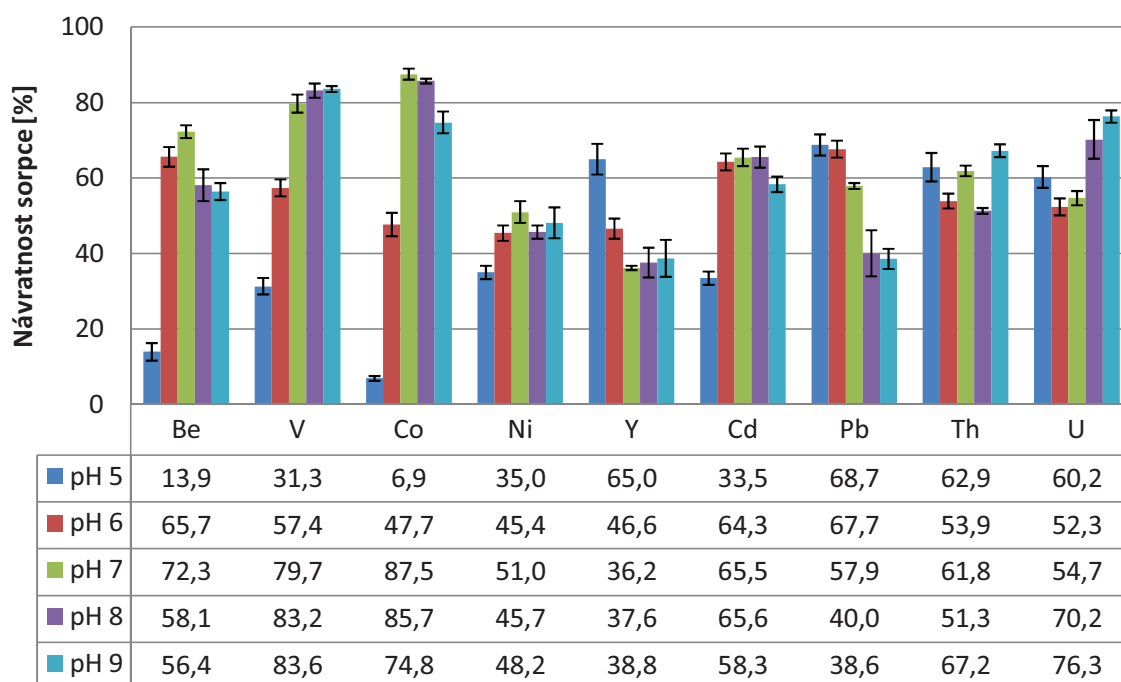
27.3. Vliv organických činidel na účinnost sorpce

Byla testována stejná organická činidla jako na předcházejících sorbentech: APDC, ALS, 8-HQS a PAR. Pro porovnání účinnosti sorpcí pro jednotlivá činidla byly provedeny sorpce ve škále pH 5-9 v přítomnosti tenzidu Zephyraminu. Následně byly pro dvě vybrané hodnoty pH provedeny sorpce i bez přítomnosti kationtového tenzidu.

27.3.1. Vliv amonium pyrrolidindithiokarbamátu (APDC)

Vliv APDC na účinnost sorpce je zobrazen na obr. č. 53. U analytů jako je ^9Be , ^{59}Co , ^{60}Ni a ^{111}Cd dochází nejprve při zvyšování hodnoty pH k nárůstu návratnosti, avšak při dalším zvyšování pH k jejímu opětovnému poklesu. U ^{51}V , ^{60}Ni a ^{238}U dochází se zvyšující se hodnotou pH k nárůstu návratnosti sorpce, naproti tomu u ^{89}Y a ^{208}Pb dochází se zvyšujícím se pH k poklesu návratnosti sorpce. U ^{232}Th jeví návratnost v průběhu testované škály pH kolísavý trend.

Dále byla provedena sorpce bez přítomnosti Zephyraminu při dvou hodnotách pH 6 a 8 (tabulka č. 30). U některých analytů bylo dosaženo vyšších návratností bez přítomnosti Zephyraminu např. ^9Be (16 % v obou případech pH), ^{111}Cd (o 6 % pH 6 a 36 % při pH 8) a ^{208}Pb (5 % při pH 6 a 24 % při pH 8). Nejčastěji se změny pohybují u ostatních analytů v rozmezí 15 %, s výjimkou ^{51}V , kde návratnost v přítomnosti Zephyraminu stoupla o 52 % (pH 6) a o 80 % (pH 8). Naproti tomu návratnost ^{60}Ni v přítomnosti tenzidu klesla o 63 % (pH 8).



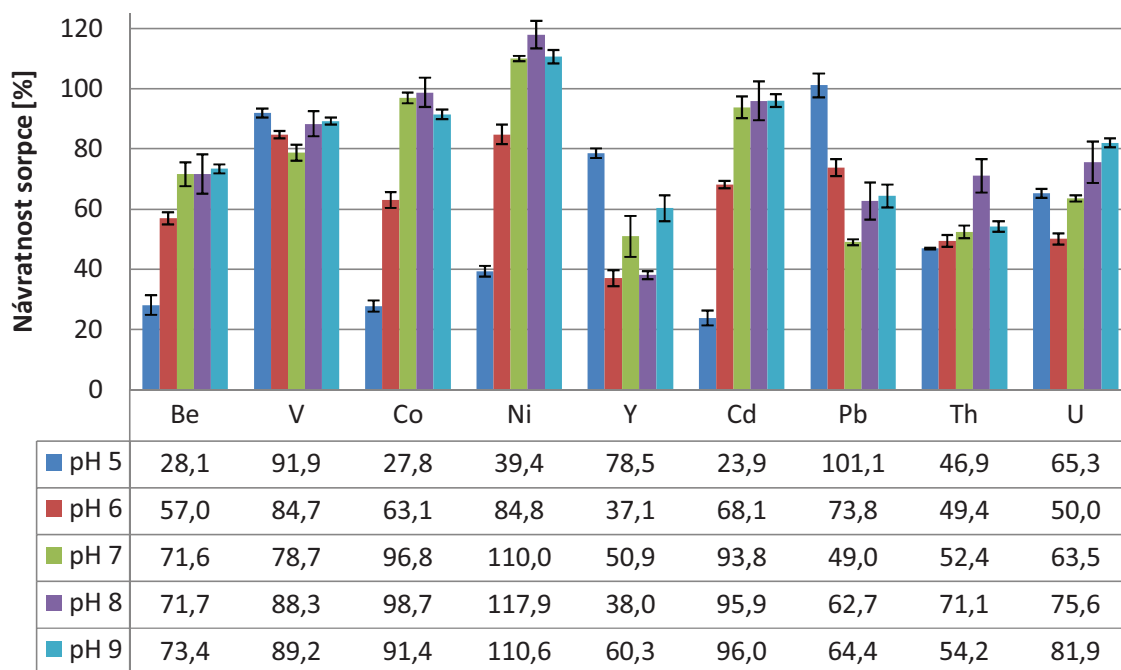
Obr. č. 53: Vliv pH v přítomnosti APDC. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku Zephyraminu při daném pH; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ APDC v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a 1 mol·l⁻¹ HCl v poměru 1:1.

Tabulka 30. Vliv přítomnosti tenzidu na účinnosti sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 5-ti násobný hmotnostní nadbytek (900 µg·l⁻¹) APDC při pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a 1 mol·l⁻¹ HCl v poměru 1:1.

	pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
⁹ Be	65,7±2,6	82,0±3,0	58,1±4,2	73,9±3,3
⁵¹ V	57,4±2,2	4,7±0,4	83,2±1,9	2,7±0,1
⁵⁹ Co	47,7±3,1	33,5±8,7	85,7±0,6	88,9±2,1
⁶⁰ Ni	45,4±2,0	30,8±3,1	45,7±1,8	108,9±1,5
⁸⁹ Y	46,6±2,7	42,2±4,3	37,6±3,9	51,7±1,5
¹¹¹ Cd	64,3±2,2	69,7±2,4	65,6±2,8	102,4±3,9
²⁰⁸ Pb	67,7±2,3	72,7±4,4	40,0±6,1	64,1±3,7
²³² Th	53,9±1,9	43,7±3,2	51,4±0,8	37,3±1,9
²³⁸ U	52,3±2,3	47,1±4,0	70,2±5,2	75,8±4,7

27.3.2. Vliv 8-hydroxy-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)

Na obr. č. 54 je zobrazen vliv 8-HQS ve škále pH 5-9. V případě použití 8-HQS dochází s rostoucím pH k nárůstu návratností sorpce u ⁹Be, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ¹¹¹Cd, ²³²Th a ²³⁸U. S prvotním zvyšováním hodnoty pH dochází k poklesu návratnosti a následně s dalším zvyšováním pH k opětovný nárůst návratnosti sorpce, tento trend je zaznamenán u ⁵¹V a ²⁰⁸Pb. U ⁸⁹Y dochází k nepravidelnému kolísání v průběhu testované škály pH.



Obr. č. 54: Vliv pH v přítomnosti 8-HQS. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ roztoku Zephyraminu při daném pH; Sorpce: 20 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ standardu a 900 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ 8-HQS v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a 1 mol $\cdot$ l $^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

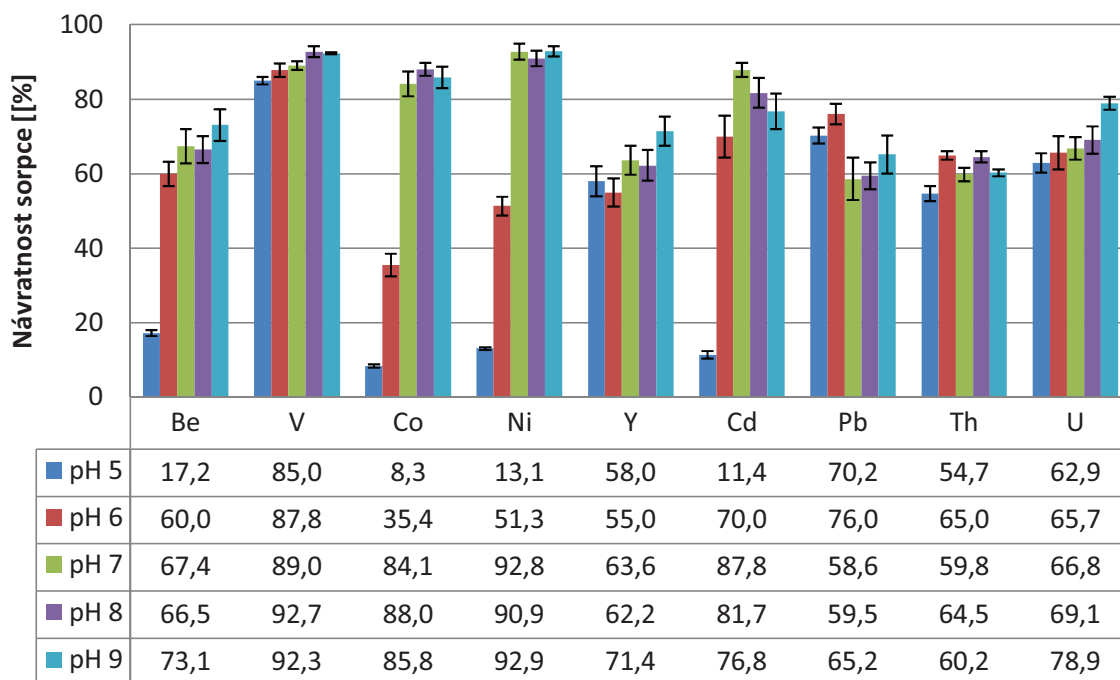
Tabulce č. 31 zobrazuje výsledky sorpcí v přítomnosti i nepřítomnosti Zephyraminu při hodnotách pH 6 a 8. V případě použití 8-HQS dochází k velmi výrazným změnám v návratnosti sorpcí v přítomnosti Zephyraminu, kde dochází k nárůstu návratnosti u ^{51}V o 76 % (pH 6) a 84 % (pH 8), u ^{59}Co o 48 % (pH 6) a 86 % (pH 8), u ^{60}Ni o 68 % (pH 6) a 109 % (pH 8). U dalších analytů se změny pohybují do 20 % např. pro ^{89}Y (pH 6), ^{208}Pb (pH 8), ^{232}Th (pH 8) a ^{238}U (pH 6). U zbylých sorpcí změna v návratnosti sorpce nepřesáhla 10 %.

Tabulka 31. Vliv přítomnosti tenzidu na účinnosti sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: 20 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ standardu a 5-ti násobný hmotnostní nadbytek (900 μ g $\cdot$ l $^{-1}$) 8-HQS při pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a 1 mol $\cdot$ l $^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

	pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
^9Be	57,0 $\pm$ 2,1	57,3 $\pm$ 3,8	71,7 $\pm$ 6,5	62,5 $\pm$ 5,8
^{51}V	84,7 $\pm$ 1,3	9,1 $\pm$ 0,5	88,3 $\pm$ 4,2	3,5 $\pm$ 0,2
^{59}Co	63,1 $\pm$ 2,6	15,3 $\pm$ 1,7	98,7 $\pm$ 4,9	13,2 $\pm$ 1,8
^{60}Ni	84,8 $\pm$ 3,3	16,6 $\pm$ 2,7	117,9 $\pm$ 4,6	8,8 $\pm$ 0,6
^{89}Y	37,1 $\pm$ 2,6	55,9 $\pm$ 4,3	38,0 $\pm$ 1,4	35,1 $\pm$ 2,4
^{111}Cd	68,1 $\pm$ 1,3	81,8 $\pm$ 0,4	95,9 $\pm$ 6,4	87,8 $\pm$ 1,7
^{208}Pb	73,8 $\pm$ 2,9	78,6 $\pm$ 2,5	62,7 $\pm$ 6,2	42,7 $\pm$ 4,6
^{232}Th	49,4 $\pm$ 2,0	48,4 $\pm$ 3,3	71,1 $\pm$ 5,6	54,6 $\pm$ 4,8
^{238}U	50,0 $\pm$ 1,9	67,5 $\pm$ 4,8	75,6 $\pm$ 6,9	75,4 $\pm$ 5,5

27.3.3. Vliv sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny (ALS)

Na obr. č. 55 je uveden vliv ALS na účinnost sorpce v testované škále pH 5-9. U většiny analytů dochází s rostoucí hodnotou pH k současnému nárůstu návratnosti sorpce, jako u ^9Be , ^{51}V , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{89}Y , ^{232}Th a ^{238}U . U zbylých prvků ^{111}Cd dochází se vzrůstajícím pH ke zvyšování návratnosti, avšak s dalším nárůstem pH naopak k poklesu návratnosti sorpce, u ^{208}Pb je situace opačná s rostoucí hodnotou pH dochází k poklesu návratnosti sorpce, ale s dalším zvyšováním k mírnému zpětnému nárůstu návratnosti sorpce.



Obr. č. 55: Vliv pH v přítomnosti ALS. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu při daném pH; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ALS v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

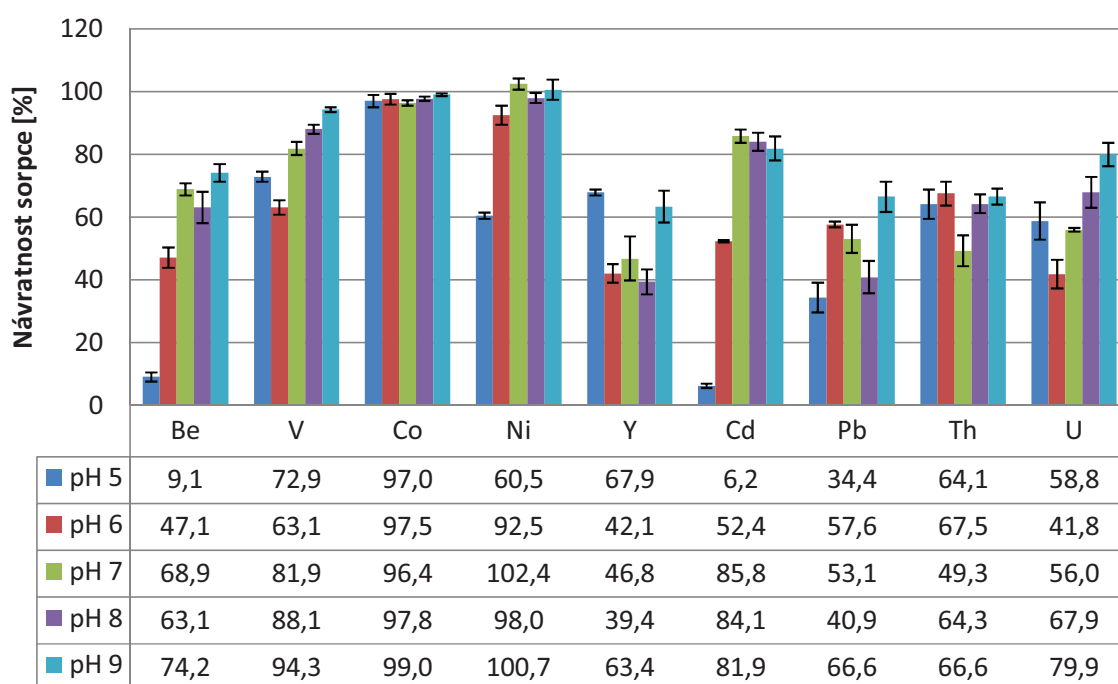
Rozdíly mezi sorpcemi v přítomnosti a nepřítomnosti Zephyraminu za použití ALS jsou uvedeny v tabulce č. 32. U některých prvků je návratnost sorpce vyšší bez použití tenzidu např. ^9Be , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{89}Y , ^{111}Cd (při pH 6) a ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{111}Cd a ^{238}U (při pH 8). U ^{51}V dochází v přítomnosti tenzidu k nárůstu o 81 % (pH 6) a 90 % (pH 8), v témže případě dochází i k nárůstu u ^{208}Pb o 11 % (pH 8) a ^{232}Th o 13 % (pH 8). Naproti tomu v přítomnosti tenzidu dochází k poklesu návratnosti u ^{59}Co o 15 % (pH 6), ^{60}Ni o 18 % (pH 6) a ^{111}Cd o 23 % (pH 6). U ostatních analytů jsou změny v návratnostech mezi sorpcemi v rozmezí 10 %.

Tabulka 32. Vliv přítomnosti tenzidu na účinnosti sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: 20 μg·l⁻¹ standardu a 5-ti násobný hmotnostní nadbytek (900 μg·l⁻¹) ALS při pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a 1 mol·l⁻¹ HCl v poměru 1:1.

	pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
⁹ Be	60,0±3,3	68,9±3,7	66,5±3,7	60,5±1,3
⁵¹ V	87,8±1,8	6,5±0,4	92,8±1,5	3,2±0,2
⁵⁹ Co	35,4±3,0	49,6±4,4	88,0±1,8	95,7±1,0
⁶⁰ Ni	51,3±2,5	68,6±5,9	90,9±2,2	95,8±2,0
⁸⁹ Y	55,0±3,7	58,0±4,0	62,2±4,1	60,4±2,7
¹¹¹ Cd	70,0±5,7	92,6±4,9	81,7±3,9	84,7±2,0
²⁰⁸ Pb	76,0±2,8	72,0±1,7	59,5±3,6	48,8±5,3
²³² Th	65,0±1,2	62,0±0,5	64,5±1,5	51,8±3,5
²³⁸ U	65,7±4,5	65,1±6,0	69,1±3,7	70,4±4,2

27.3.4. Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)

Na obr. č. 56 je zobrazen vliv PAR na účinnost sorpce v testovaném rozpětí pH 5-9. S rostoucí hodnotou pH dochází k nárůstu návratnosti sorpce u ⁹Be o 65%, ⁵¹V o 21 %, ⁶⁰Ni o 40 %, ¹¹¹Cd o 76 % a ²³⁸U o 21 %. U ⁸⁹Y, ²⁰⁸Pb a ²³²Th má závislost kolísavý trend. Naproti tomu návratnost ⁵⁹Co se během celé testované škály pH téměř nemění, kolísání je v rozmezí 2 %.



Obr. č. 56: Vliv pH v přítomnosti PAR. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku Zephyraminu při daném pH; Sorpce: 20 μg·l⁻¹ standardu a 900 μg·l⁻¹ PAR v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a 1 mol·l⁻¹ HCl v poměru 1:1.

Tabulka 33. Vliv přítomnosti tenzidu na účinnosti sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a 5-ti násobný hmotnostní nadbytek ($900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) PAR při pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

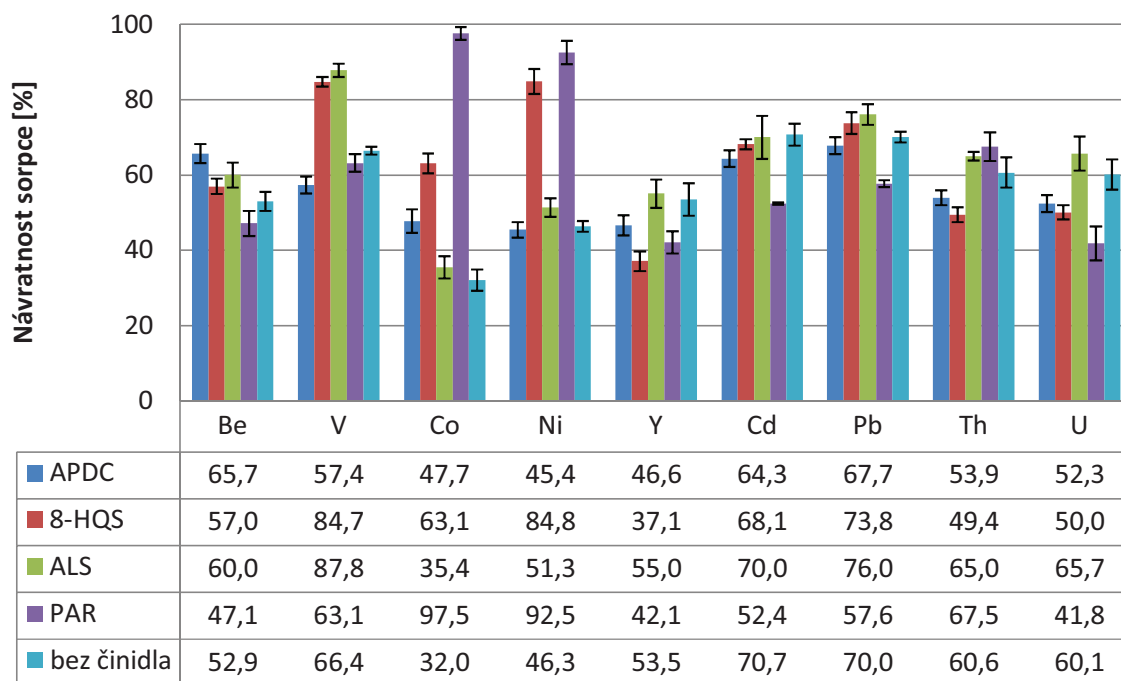
	pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
⁹ Be	47,1±3,3	66,8±2,4	63,1±5,0	65,5±2,0
⁵¹ V	63,1±2,3	17,6±1,2	88,1±1,4	3,6±0,2
⁵⁹ Co	97,6±1,7	97,5±1,0	97,8±0,7	98,2±2,2
⁶⁰ Ni	92,5±3,1	97,1±3,6	98,0±1,6	99,5±5,9
⁸⁹ Y	42,1±3,0	48,5±3,4	39,4±4,0	41,1±6,6
¹¹¹ Cd	52,4±0,3	97,0±3,0	84,1±2,8	73,5±4,6
²⁰⁸ Pb	57,6±0,9	63,6±4,7	40,9±5,2	49,7±4,6
²³² Th	67,5±3,8	37,8±2,3	64,3±3,0	30,9±1,2
²³⁸ U	41,8±4,5	62,5±5,9	67,9±4,9	65,4±5,9

Tabulka č. 33 uvádí rozdíly mezi sorpcemi v přítomnosti a nepřítomnosti Zephyraminu za použití organického činidla PAR. U některých analytů je návratnost opět vyšší bez použití tenzidu např. ⁹Be, ⁶⁰Ni, ⁸⁹Y, ¹¹¹Cd, ²⁰⁸Pb a ²³⁸U (při pH 6) a ⁹Be, ⁶⁰Ni, ⁸⁹Y a ²⁰⁸Pb (při pH 8). V nepřítomnosti tenzidu je návratnost sorpce u ⁹Be vyšší o 20 % (pH 6), u ¹¹¹Cd o 45 % (pH 6) a ²³⁸U o 21 % (pH 6). Naproti tomu v přítomnosti tenzidu dochází k nárůstu návratnosti pro ⁵¹V o 45 % (pH 6) a 84 % (pH 8) a pro ²³²Th o 30 % (pH 6) a 33 % (pH 8). U ostatních analytů se změny v návratnostech pohybují v rozmezí 10 %.

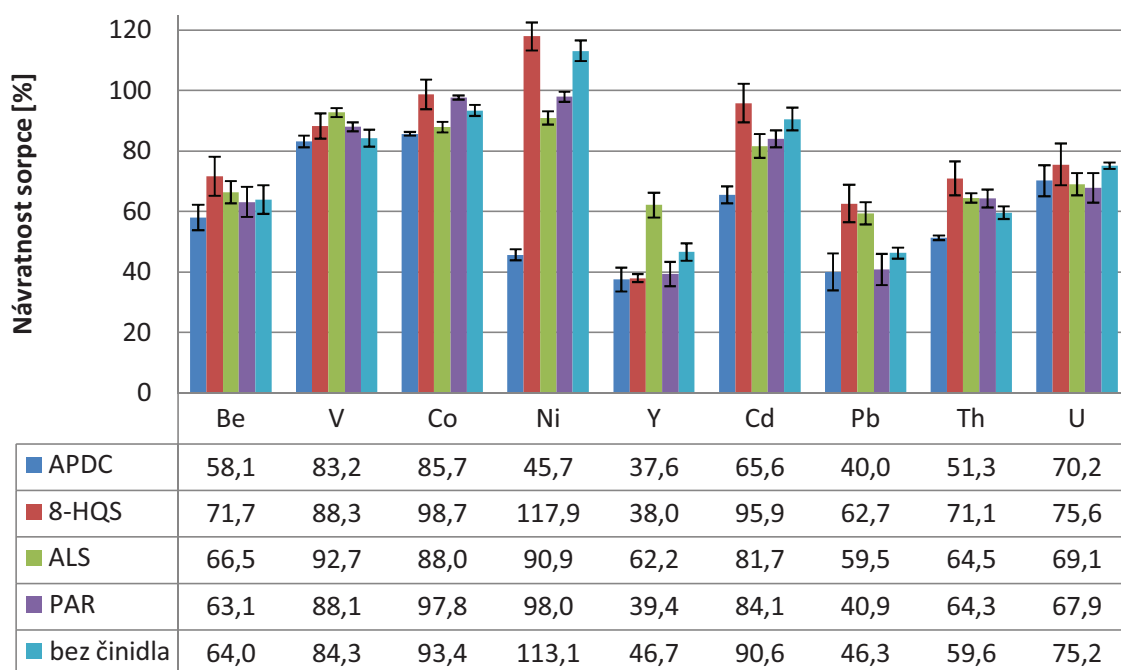
27.3.5. Souhrn vlivu organických činidel na účinnost sorpce

Na obr. č. 57 a 58 jsou porovnány sorpce v přítomnosti všech čtyř používaných organických činidel, pátá sorpce je provedena bez organického činidla při hodnotách pH 6 a 8. V případě použití sorbentu Strata SDB-L mají organická činidla značný vliv na návratnost sorpce pro jednotlivé analyty. U ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni a ²³²Th při pH 6 nejvýrazněji ovlivňuje návratnost sorpce přítomnost organického činidla PAR. Pro ⁵¹V mají největší význam činidla 8-HQS a ALS. Nižší návratnosti jeví ⁹Be, ¹¹¹Cd, ²⁰⁸Pb a ²³⁸U při pH 6 v přítomnosti PAR. Pro ⁸⁹Y při pH 6 je nejnižší návratnosti dosaženo v přítomnosti 8-HQS.

U sorpcí při pH 8 je u většiny analytů dosaženo nejvyšších návratností za použití organického činidla 8-HQS, avšak v případě použití tohoto činidla jsou naměřeny vyšší rozptyly jednotlivých stanovení než u ostatních organických činidel. Na základě naměřených dat bylo pro další testy vybráno organické činidlo PAR.



Obr. č. 57: Vliv organických činidel na účinnost sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ roztoku Zephyraminu při pH 6; Sorpce: 20 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ standardu a 900 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ organického činidla v 50 ml při pH 6; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a 1 mol $\cdot$ l $^{-1}$ HCl v poměru 1:1.



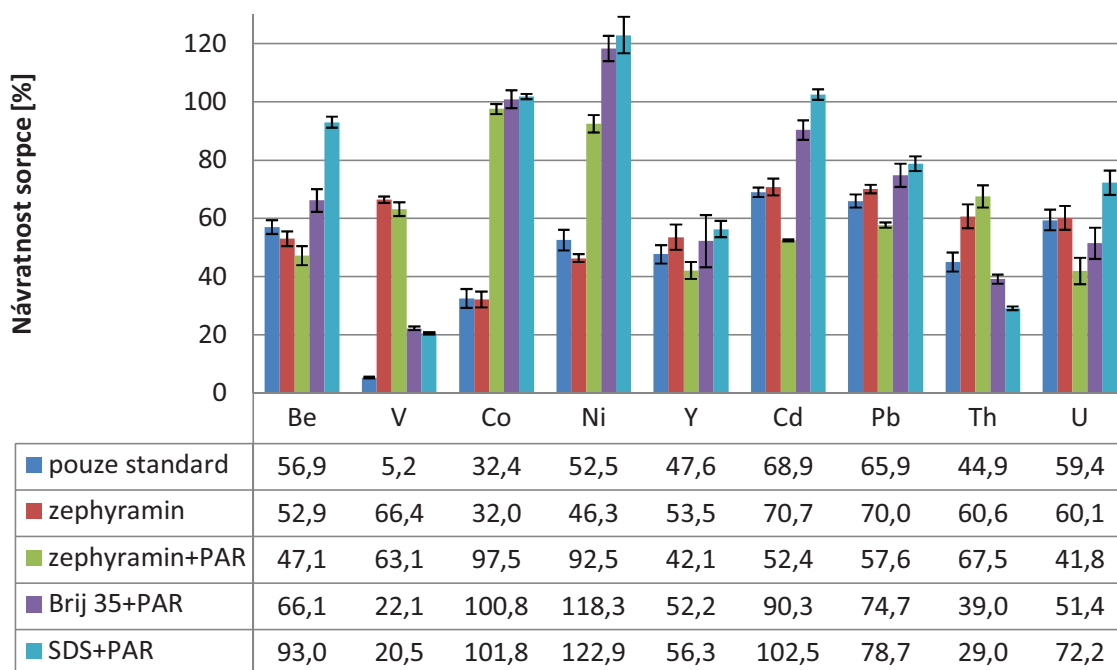
Obr. č. 58: Vliv organických činidel na účinnost sorpce. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ roztoku Zephyraminu při pH 8; Sorpce: 20 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ standardu a 900 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ organického činidla v 50 ml při pH 8; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a 1 mol $\cdot$ l $^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

27.4. Vliv různých typů tenzidů na účinnost sorpce

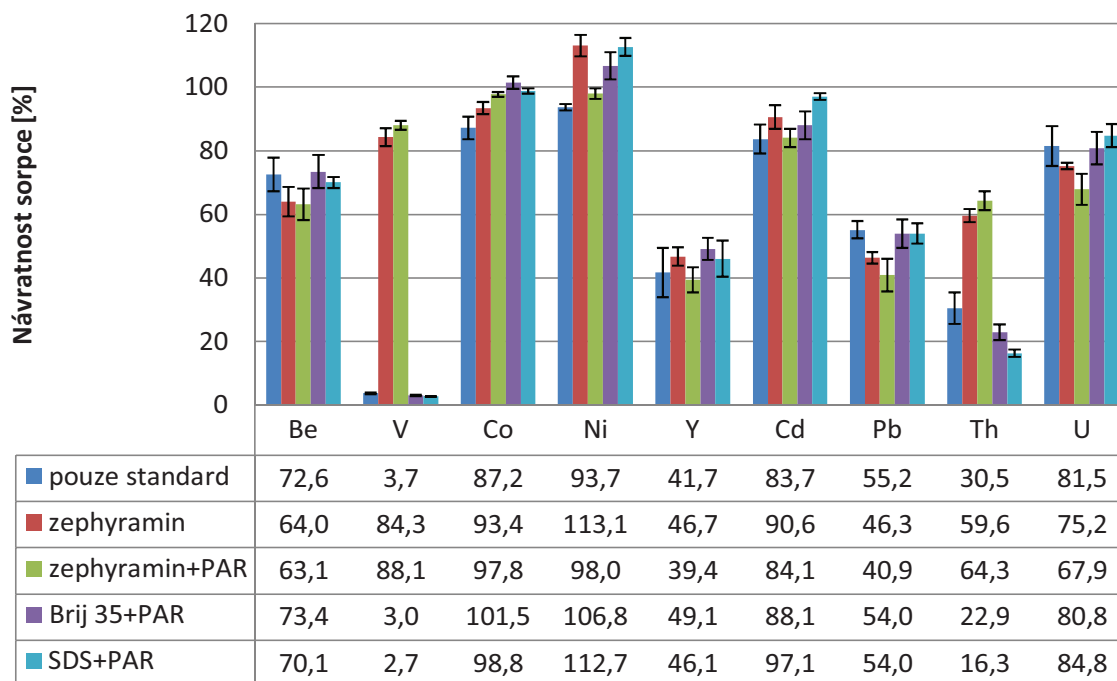
V následující kapitole byly provedeny testy v přítomnosti organického činidla PAR a různých typů tenzidů v kondicionálním kroku: kationtového tenzidu (Zephyramin), neiontového (Brij 35) a aniontového (SDS). Taktéž byla provedena sorpce bez přítomnosti tenzidu a organického činidla a poslední sorpce v přítomnosti tenzidu (Zephyraminu), ale bez použití organického činidla PAR. Všechny sorpce byly provedeny pro dvě hodnoty pH 6 a 8. Výsledky těchto sorpcí jsou uvedeny na obrázcích č. 59 (pH 6) a 60 (pH 8).

Nejlépeších výsledků pro ^9Be , ^{89}Y , ^{111}Cd a ^{208}Pb bylo dosaženo při použití kombinace organického činidla PAR a aniontového tenzidu SDS při hodnotě pH 6, kde návratnost sorpce vzrostla až na 93 %, 56 %, 103 % a 79 %, tatáž kombinace, avšak při hodnotě pH 8 byla nejvhodnější pro návratnost sorpce ^{238}U 85 %. Pro ^{51}V a ^{60}Ni je nejvhodnější volba kombinace organického činidla a kationtového tenzidu Zephyraminu při pH 8, kde bylo dosaženo návratností sorpce 88 % a 98 %, pro ^{232}Th je nejvhodnější tatáž kombinace, ale při hodnotě pH 6, kde návratnost sorpce byla 68 %. Pro ^{59}Co byla důležitá především přítomnost organického činidla, návratnosti se v případě ^{59}Co pohybovaly v rozmezí 98–102 % bez ohledu na přítomnost kationtového, neiontového nebo aniontového tenzidu, dokonce i bez ohledu na hodnotu pH provedené sorpce.

Na základě těchto výsledků byla v dalších testech detailní pozornost věnována především vlivu různým typů tenzidů při různých hodnotách pH. Všechny tenzidy byly použity vždy v kondicionálním kroku jako doposud a to vždy v koncentraci $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.



Obr. č. 59: Porovnání návratností sorpcí v přítomnosti různých typů tenzidů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu při pH 6; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při pH 6; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl v poměru 1:1.



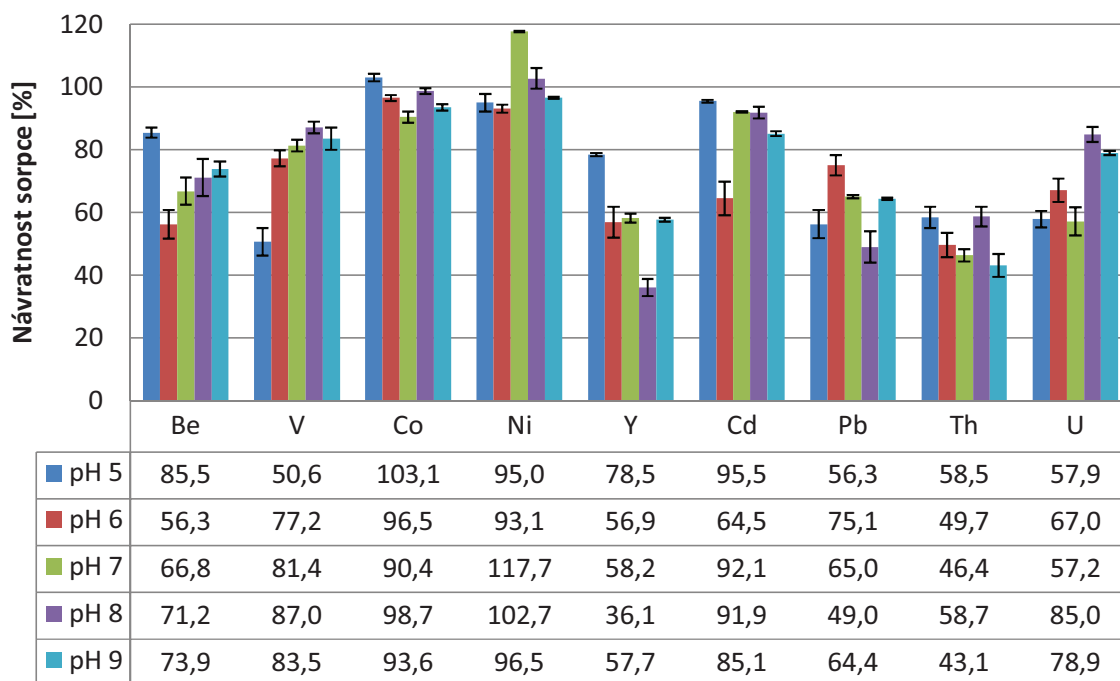
Obr. č. 60: Porovnání návratností sorpcí v přítomnosti různých typů tenzidů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu při daném pH 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při pH 8; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

27.4.1. Vliv přítomnosti Zephyraminu na účinnost sorpce

V přítomnosti Zephyraminu je nejvyšších návratností sorpcí dosaženo zpravidla při nejvyšší testované hodnotě pH 9, pro ^9Be je návratnost sorpce 74 %, ^{51}V 94 %, ^{59}Co 99 %, ^{60}Ni 101 %, ^{111}Cd 82 % (při pH 7 je návratnost nepatrně vyšší až 85 %), ^{232}Th 67 % a ^{238}U 80 %. Pro ^{89}Y je nejvyšší návratnosti dosaženo při pH 5 a to 68 %, při pH 9 je návratnost o trochu nižší 63 %. Výsledky jsou uvedeny na obrázku č. 56.

27.4.2. Vliv přítomnosti Septonexu® na účinnost sorpce

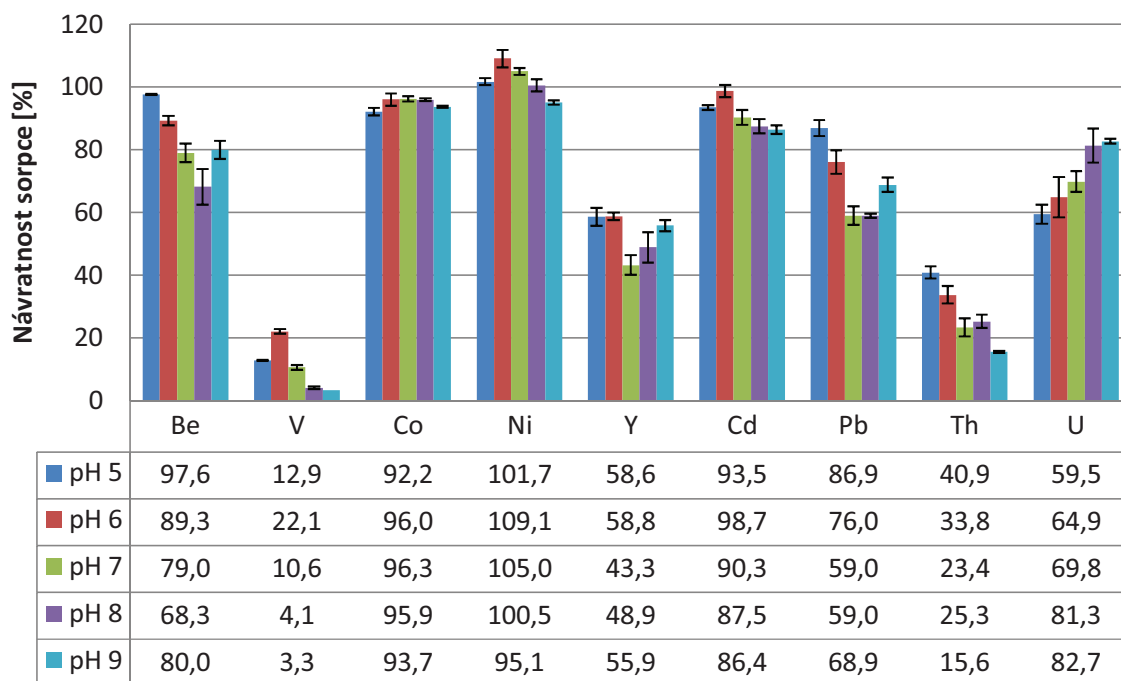
Byl otestován další kationtový tenzid Septonex®. V přítomnosti tohoto tenzidu bylo dosaženo pro ^9Be , ^{59}Co , ^{89}Y , ^{111}Cd a ^{232}Th nejvyšších návratností sorpcí při pH 5 a to 86 %, 103 %, 79 %, 96 % a 59 %. Pro ^{51}V , ^{60}Ni a ^{238}U byly nejvyšší návratnosti zaznamenány při pH 8 a to 87 %, 103 % a 85 %. V případě ^{208}Pb se nejlépe jeví sorpce provedená při hodnotě pH 6, kde bylo dosaženo návratnosti sorpce 75 %. Výsledky jsou uvedeny na obrázku č. 61.



Obr. č. 61: Vliv pH na účinnost sorpce při použití Septonexu®. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Septonexu® při daném pH; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

27.4.3. Vliv přítomnosti dodecylsiranu sodného (SDS) na účinnost sorpce

Přítomnost SDS nejvíce ovlivnila návratnost sorpce ^9Be , ^{111}Cd a ^{208}Pb , kde při hodnotě pH 5 bylo dosaženo návratností sorpcí 98 %, 94 % (při pH 6 dokonce až 99 %) a 87 %. Návratnosti sorpcí ^{59}Co a ^{60}Ni se v celé testované škále pH od 5 do 9 pohybovala v rozmezí 92-96 % a 95-109 %. Nejvyšší návratnost byla při pH 5 dosažena i u ^{89}Y 59 % a ^{232}Th 41 %, návratnost ^{238}U činila 83 %, avšak pro sorpci provedenou při pH 9. Nejméně účinná byla přítomnost SDS pro ^{51}V , kde nejvyšší hodnota návratnosti sorpce byla pouhých 22 % a to při hodnotě pH 6.

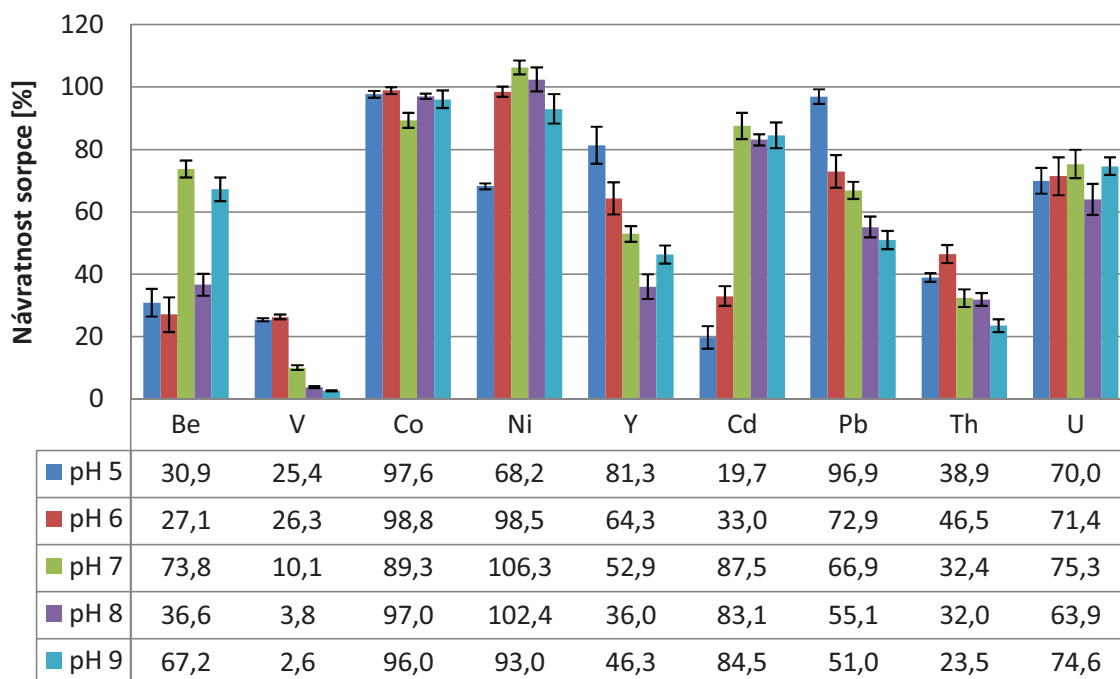


Obr. č. 62: Vliv pH na účinnost sorpce při použití SDS. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku SDS při daném pH; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

27.4.4. Vliv přítomnosti Brije 35 na účinnost sorpce

Brij 35 byl vybrán jako zástupce neiontového tenzidu. V přítomnosti tohoto tenzidu bylo dosaženo nejvyšších návratností sorpce pro ^9Be 74 %, ^{60}Ni 106 %, ^{111}Cd 88 %, ^{238}U 75 % a to při pH 7. Pro ^{51}V , ^{59}Co a ^{232}Th bylo dosaženo nejvyšší návratnosti při sorpci provedené při pH 6, návratnosti pro tyto analyty činily 26 %, 99 % a 47 %. Vysokých návratností sorpcí bylo dosaženo pro ^{89}Y až 81 % a ^{208}Pb 97 % pro sorpci při pH 5.

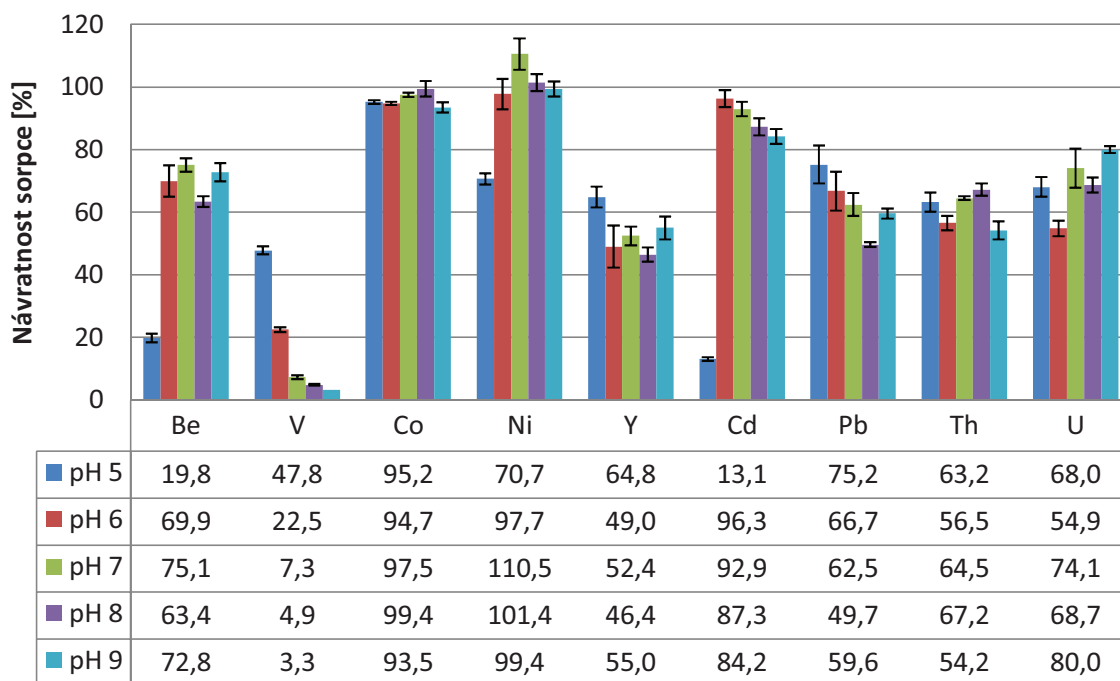
Na základě podrobných výsledků pro 4 testované tenzidy, kde byl každým druhem tenzidu pozitivně ovlivněn alespoň jeden sledovaný analyt, byly testovány možnosti použití výše uvedených tenzidů ve směsích, pro zvýšení návratnosti co možná nejvyššího počtu analytů současně, v rámci jedné sorpce. Kombinace tenzidů byly na kolonu zaváděny nejprve postupně jeden po druhém, poté byla udělána přímo směs tenzidů a ta následně přivedena na kolonu. Mezi oběma postupy nebyly zaznamenány žádné rozdíly, proto byly dále sorpce prováděny tak, že byla připravena směs tenzidů a ta byla v kondicionačním kroku přivedena na kolonu. Opět byly provedeny testy v celé škále pH od 5 do 9.



Obr. č. 63: Vliv pH na účinnost sorpce při použití Brije 35. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Brij 35 při daném pH; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

27.4.5. Vliv současné přítomnosti SDS a Septonexu® na účinnost sorpce

Vliv současné přítomnosti aniontového a kationtového tenzidu je zobrazen na obrázku č. 64. Nejvyšší návratnosti pro ^9Be 75% a ^{60}Ni 110 % bylo dosaženo sorpcí při pH 7. Při nejnižší hodnotě pH 5 bylo dosaženo nejvyšší návratnosti sorpce pro ^{51}V 48 %, ^{89}Y 65 % a ^{208}Pb 75 %. Pro ^{59}Co a ^{232}Th byly nejvyšší návratnosti zaznamenány pro sorpci provedenou při pH 8, návratnosti pro tyto analyty činily 99 % a 67 %. Při nejvyšší hodnotě pH 9 bylo dosaženo nejvyšší návratnosti pro ^{238}U a to 80 %. Pro ^{111}Cd byla zaznamenána návratnost sorpce až 96 % při pH 6.

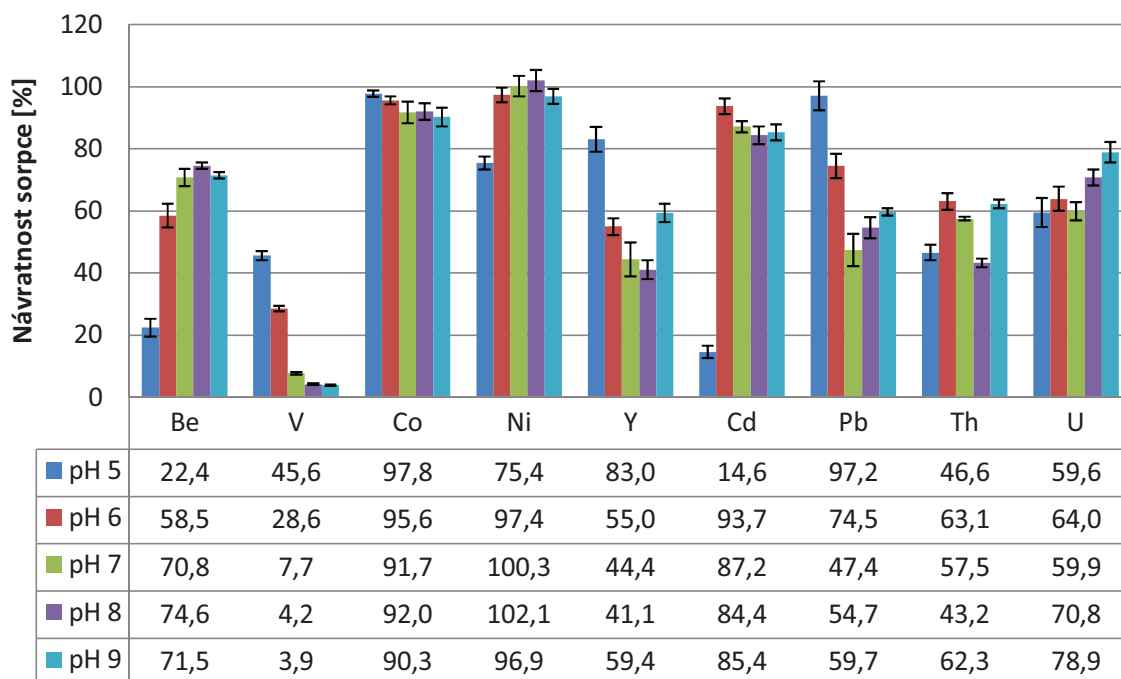


Obr. č. 64: Vliv pH na účinnost sorpce při současném použití Septonexu® a SDS. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Septonexu® a SDS při daném pH; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

27.4.6. Vliv současné přítomnosti SDS, Septonexu® a Brije 35 na účinnost sorpce

Na obrázku č. 65 jsou uvedeny výsledky pro sorpci provedenou v přítomnosti všech typů tenzidů, kationtového, aniontového i neiontového.

Pro ^9Be bylo dosaženo nejvyšší návratnosti při pH 7 a to 71 %. Pro ^{51}V , ^{59}Co , ^{89}Y a ^{208}Pb je nejlepších výsledků dosaženo pro sorpci při pH 5, návratnosti pro tyto analyty činily 46 %, 98 %, 83 % a 97 %. Pro ^{60}Ni bylo dosaženo nejvyšší návratnosti 102 % při pH 8. Pro ^{111}Cd a ^{232}Th bylo dosaženo nejvyšších návratností pro sorpci provedenou při pH 6, návratnosti byly 94 % a 63 %. Pro nejvyšší hodnotu pH 9 bylo dosaženo nejvyšší návratnosti pro ^{238}U a to 79 %.



Obr. č. 65: Vliv pH na účinnost sorpce při současném použití Septonexu[®], SDS a Brij 35. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku Septonexu[®], SDS a Brij 35 při daném pH; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ PAR v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a 1 mol·l⁻¹ HCl v poměru 1:1.

27.4.7. Souhrn vlivu tenzidů

Byly podrobně testovány všechny typy tenzidů ve škále pH od 5 do 9. Následně byly testovány možnosti použití směsí těchto tenzidů, avšak tyto směsi nepřinesly výrazně lepší výsledky pro vyšší počet analytů, proto bylo od jejich dalšího použití upuštěno. Na základě nejvyšších návratností sorpcí pro většinu prvků bylo pro ⁹Be, ⁸⁹Y, ¹¹¹Cd a ²⁰⁸Pb zvoleno použití SDS v kondicionačním kroku při hodnotě pH 5. Pro zbytek analytů ⁵¹V, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ²³²Th a ²³⁸U byl jako nejvhodnější tenzid použitý pro kondicionci kolonky zvolen Septonex[®] při hodnotě pH 9. Jak je již uvedeno, bylo dále zjištěno, že nadále bude vhodnější jako dvě zvolené testované hodnoty pH pro podrobnější testy používat pH 5 a 9.

27.5. Optimální podmínky sorpce analytů na sorbentu Amberlit SDB-L

Po optimalizaci všech parametrů sorpce (vliv pH, tenzidu, eluční směsi a organických činidel) mohly být sestaveny optimální podmínky pro sorpci sledovaných analytů na nepolárním sorbentu typu Strata SDB-L. Nejvhodnější postup pro kondicionaci je 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody upravené na příslušné pH (5 nebo 9), 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku tenzidu SDS (pH 5) nebo Septonexu[®] (pH 9) s taktéž upravenou hodnotou pH (5 nebo 9). Pro samotnou sorpci analytů byl optimální roztok o celkovém objemu 50 ml s pětinasobným hmotnostním nadbytkem organického činidla PAR (900 µg·l⁻¹) a 20 µg·l⁻¹ standardu analytů, pH roztoku opět nastaveno na pH 5 nebo 9. Následně byla kolonka se sorbentem vždy propláchnuta 20 ml destilované vody. Zachycené analyty byly eluovány 10 ml směsí ethanolu a 1 mol·l⁻¹ HCl v poměru 1:1. Opět byla organická rozpouštědla před

samotným měřením odpařena na teflonových miskách pod infračervenými lampami na zbytkový objem 1-2 ml, který byl poté kvantitativně převeden do odměrné baňky a doplněn na konečný objem 10 ml destilovanou vodou. Každý vzorek ve všech předešlých i následujících měření byl vždy připraven čtyřikrát, kvůli statistickému zpracování výsledků.

28. Optimalizace sorpčního procesu na sorbentu XAD-16

Dalším testovaným sorbentem byl Amberlit XAD-16. Opět se jedná o nepolární sorbent. V tomto případě byl sorbent přímo v naší laboratoři pomlet na odpovídající frakci 100 μm a následně byl aktivován methanolem po dobu 24 hodin a naplněn do kolonek.

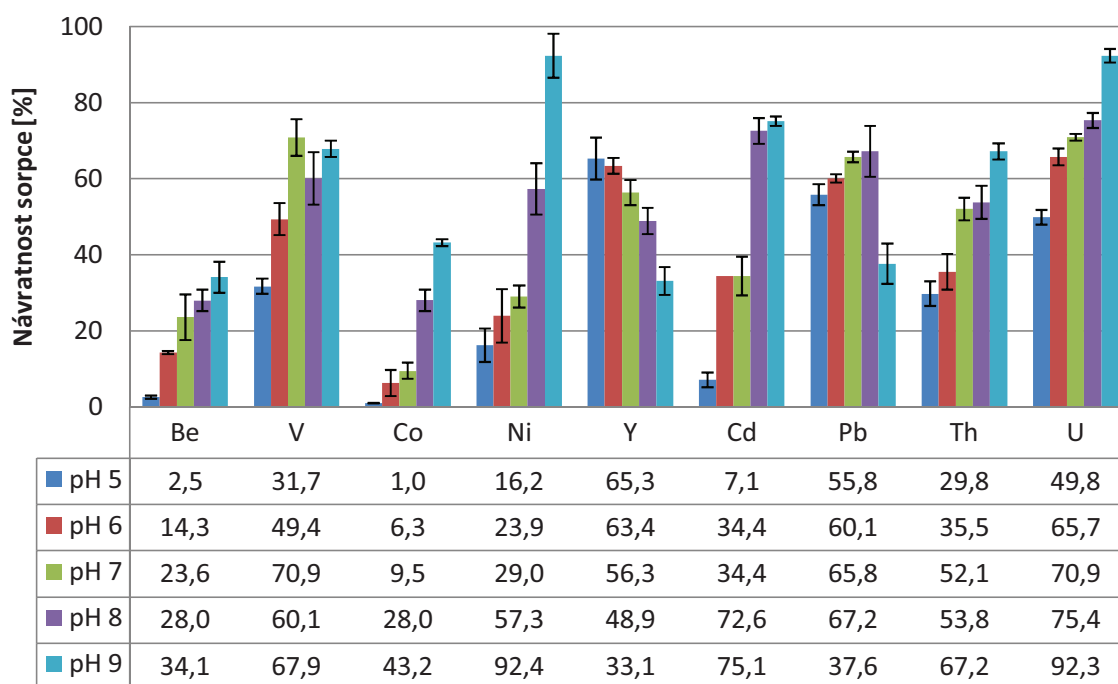
28.1. Vliv tenzidů a organických činidel na účinnost sorpce

Opět byla testována tatáž činidla jako v případě předchozích sorbentů: APDC, 8-HQS, ALS a PAR. Sorpce byly provedeny v přítomnosti kationtového tenzidu Zephyraminu, následně pro dvě vybrané hodnoty pH 6 a 8 byly sorpce provedeny i bez přítomnosti tenzidu pro vzájemné porovnání. V posledním tabulce je pak uvedena sorpce bez použití jakéhokoliv organického činidla.

28.1.1. Vliv amonium pyrrolidindithiokarbamátu (APDC)

Vliv APDC na účinnost sorpce je zobrazen na obrázku č. 66. V případě ^9Be , ^{51}V , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{111}Cd , ^{232}Th a ^{238}U dochází se vzrůstající hodnotou pH k nárůstu návratnosti sorpce a to o 31 % u ^9Be , 36 % u ^{51}V , 42 % u ^{59}Co , 76 % u ^{60}Ni , 68 % u ^{111}Cd , 37 % u ^{232}Th a 42 % u ^{238}U . Pouze v případě ^{89}Y dochází se vzrůstající hodnotou pH k poklesu návratnosti sorpce a to o 32 %. U ^{208}Pb dochází nejprve k nárůstu návratnosti s rostoucím pH, avšak u nejvyšší hodnoty pH 9 dochází k opětovnému poklesu návratnosti sorpce.

V přítomnosti tenzidu je návratnost sorpce významně vyšší v případě ^{51}V o 44 % (pH 6) a 57 % (pH 8), ^{89}Y o 23 % (pH 6) a 29 % (pH 8) a ^{238}U o 18 % (pH 6) a 23 % (pH 8). Taktéž k nárůstu návratnosti sorpce dochází i u ^{208}Pb při pH 8 o 24 %. Nejvýznamnější negativní efekt přítomnosti tenzidu je zaznamenán u ^{60}Ni , kde návratnost klesla o 21 % (pH 6) a o 33 % (pH 8). U ostatních analytů přítomnost tenzidu procento návratnosti snižuje maximálně o 17 %, nejčastěji však do 10 %. U ^{232}Th přítomnost tenzidu žádným způsobem návratnost sorpce neovlivňuje.



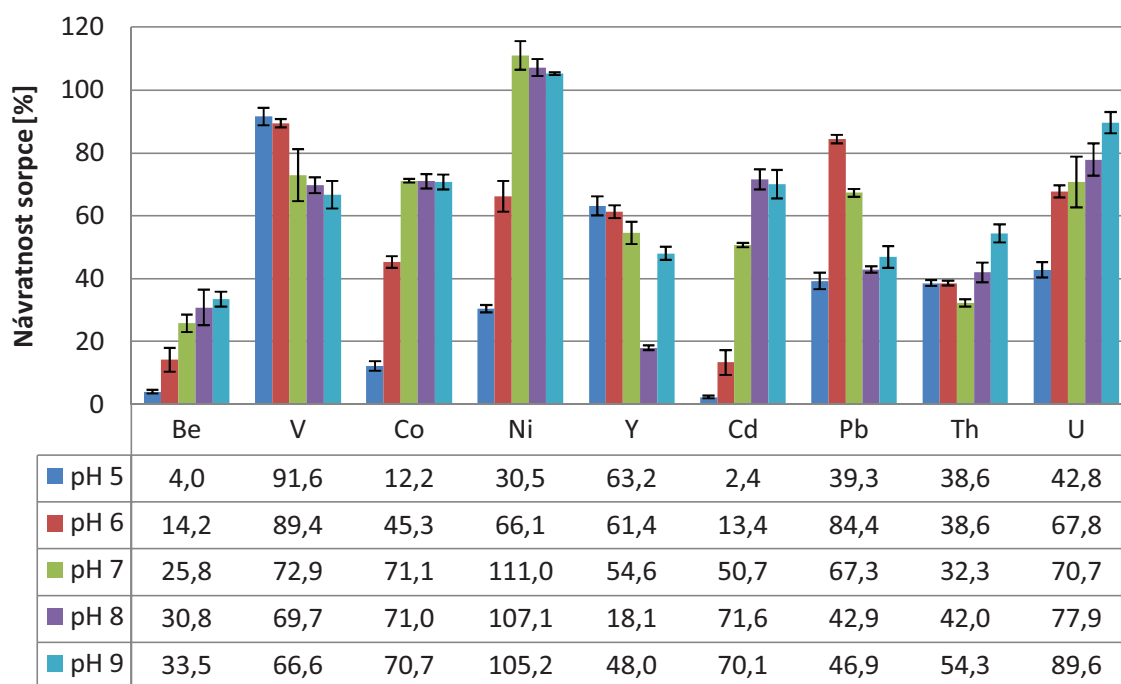
Obr. č. 66: Vliv pH v přítomnosti APDC na účinnost sorpce. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ roztoku Zephyraminu při daném pH; Sorpce: 20 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ standardu a 900 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ APDC v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a 1 mol $\cdot$ l $^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

Tabulka 34. Vliv přítomnosti tenzidu na účinnosti sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: 20 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ standardu a 900 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ APDC při pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a 1 mol $\cdot$ l $^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

	pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
⁹ Be	14,3±0,4	30,7±3,3	28,0±2,8	41,1±5,0
⁵¹ V	49,4±4,2	4,5±0,6	60,1±6,9	3,2±0,5
⁵⁹ Co	6,3±3,5	17,2±4,8	28,0±2,9	26,3±0,1
⁶⁰ Ni	23,9±7,1	45,4±2,8	57,4±6,8	90,3±3,2
⁸⁹ Y	63,4±2,0	39,3±3,1	48,9±3,5	20,1±0,2
¹¹¹ Cd	34,4±0,1	40,9±5,9	72,6±3,4	89,1±3,9
²⁰⁸ Pb	60,1±1,1	66,1±6,2	67,2±6,7	42,5±5,5
²³² Th	35,5±4,7	36,0±4,1	53,8±4,4	51,8±0,5
²³⁸ U	65,7±2,2	47,9±1,4	75,4±2,0	52,3±1,1

28.1.2. Vliv 8-hydroxy-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)

Vliv organického činidla 8-HQS na účinnost sorpce je zobrazen na obrázku č. 67. Nárůst návratnosti sorpce se zvyšujícím se pH byl zaznamenán pro ⁹Be o 30 %, ⁵⁹Co o 59 %, ⁶⁰Ni o 74 %, ¹¹¹Cd o 68 %, ²³²Th o 15 % a ²³⁸U o 47 %. Naproti tomu u ⁵¹V a ⁸⁹Y dochází s rostoucí hodnotou pH k poklesu návratnosti sorpce a to o 25 % a 15 %. V případě ²⁰⁸Pb s rostoucím pH dochází k nárůstu i návratnosti avšak při pH 7 dochází s dalším zvyšováním pH k jejímu opětovnému poklesu.



Obr. č. 67: Vliv pH v přítomnosti 8-HQS. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku Zephyraminu při daném pH; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ 8-HQS v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a 1 mol·l⁻¹ HCl v poměru 1:1.

V přítomnosti tenzidu se návratnost sorpce zvýšila u 5 analytů a to v obou případech pH, u ⁵¹V o 84 % (pH 6) a 67 % (pH 8), u ⁵⁹Co o 35 % (pH 6) a 65 % (pH 8), u ⁶⁰Ni o 51 % (pH 6) a 39 % (pH 8), méně výrazné nárůsty jsou pak pro ²³²Th o 17 % (pH 6) a 5 % (pH 8) a ²³⁸U o 14 % (pH 6) a 18 % (pH 8). Naopak u ostatních analytů došlo k výraznému poklesu návratnosti v přítomnosti tenzidu u ⁹Be o 27 % (pH 6) a 10 % (pH 8), ¹¹¹Cd 46 % (pH 6) a 11 % (pH 8), ²³²Th o 29 % (pH 6) a 10 % (pH 8). U ⁸⁹Y došlo při pH 6 k nárůstu návratnosti v přítomnosti tenzidu o 12 %, naproti tomu při pH 8 k jejímu poklesu o 11 %.

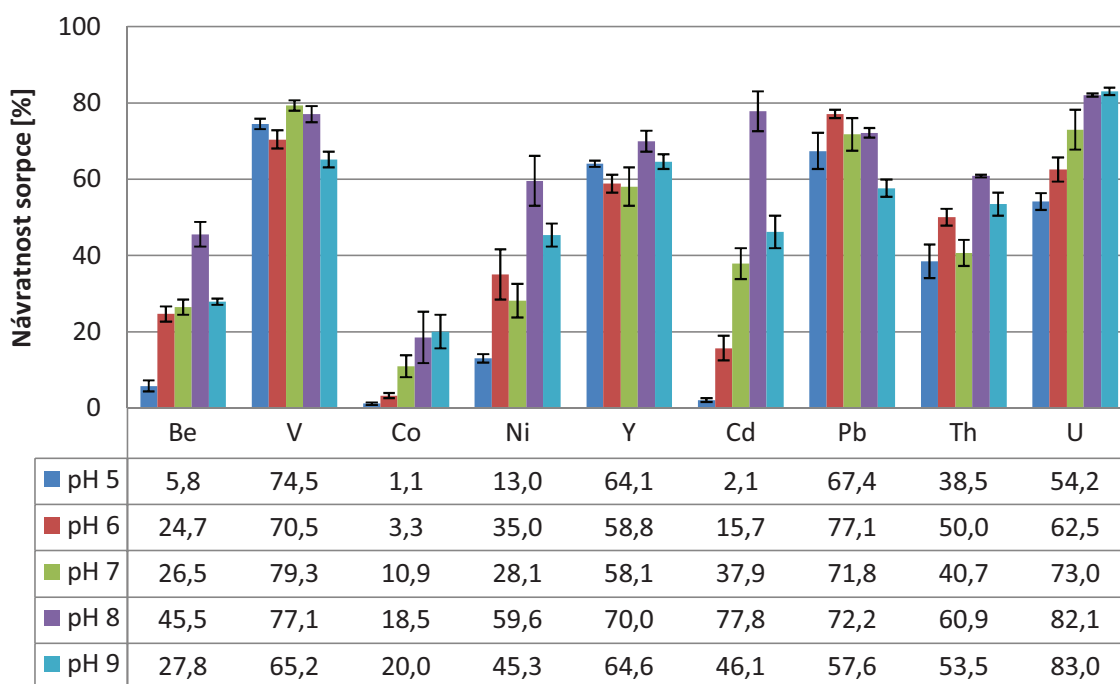
Tabulka 35. Vliv přítomnosti tenzidu na účinnosti sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ 8-HQS při pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a 1 mol·l⁻¹ HCl v poměru 1:1.

	pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
⁹ Be	14,2±3,8	41,3±4,0	30,8±5,7	40,6±1,7
⁵¹ V	89,5±1,4	6,3±2,1	69,7±2,5	3,3±0,7
⁵⁹ Co	45,3±1,9	9,7±2,8	71,0±2,4	5,9±0,6
⁶⁰ Ni	66,1±4,9	14,7±1,7	107,1±2,8	68,4±8,0
⁸⁹ Y	61,4±2,0	49,4±3,9	18,1±0,7	28,7±5,1
¹¹¹ Cd	13,4±3,9	58,9±1,5	71,6±3,2	82,8±3,2
²⁰⁸ Pb	84,4±1,3	67,4±4,4	42,9±1,0	38,0±2,4
²³² Th	38,6±0,8	67,9±0,8	42,0±3,1	51,7±5,7
²³⁸ U	67,8±2,0	54,0±4,0	77,9±5,1	59,9±5,1

28.1.3. Vliv sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny (ALS)

Vliv ALS na účinnost sorpce je zobrazen na obrázku č. 68. U ^{59}Co a ^{238}U dochází se vzrůstajícím pH i k nárůstu návratnosti sorpce a to o 19 % a 29 %. U ostatních analytů návratnosti se vzrůstající hodnotou pH kolísají, u ^9Be dochází nejprve k nárůstu o 40 %, ale k opětovnému poklesu na konečnou návratnost sorpce 28 %. U dalších analytů hodnoty návratností kolísají v rozmezích pro ^{51}V 65-79 %, pro ^{60}Ni 13-60 %, pro ^{89}Y 58-70 %, pro ^{111}Cd 2-78 %, pro ^{208}Pb 58-77 % a pro ^{232}Th 39-61 %.

Nejvýznamnější nárůst návratnosti sorpce v přítomnosti tenzidu je zaznamenán pro ^{51}V o 66 % (pH 6) a 74 % (pH 8), dále pak pro ^{111}Cd o 17 % (pH 8) a pro ^{238}U o 28 % (pH 8). Naproti tomu nejvýraznější poklesy návratnosti vlivem přítomnosti tenzidu jsou zjištěny pro ^{60}Ni a to o 54 % (pH 6) a 56 % (pH 8), dále pak pro ^{232}Th o 21 % (pH 6). Rozdíly v návratnosti do 10 % pro obě pH jsou změřeny pro ^9Be . U ostatních analytů hodnoty návratnosti sorpce kolísají v rozpětí 5 %.



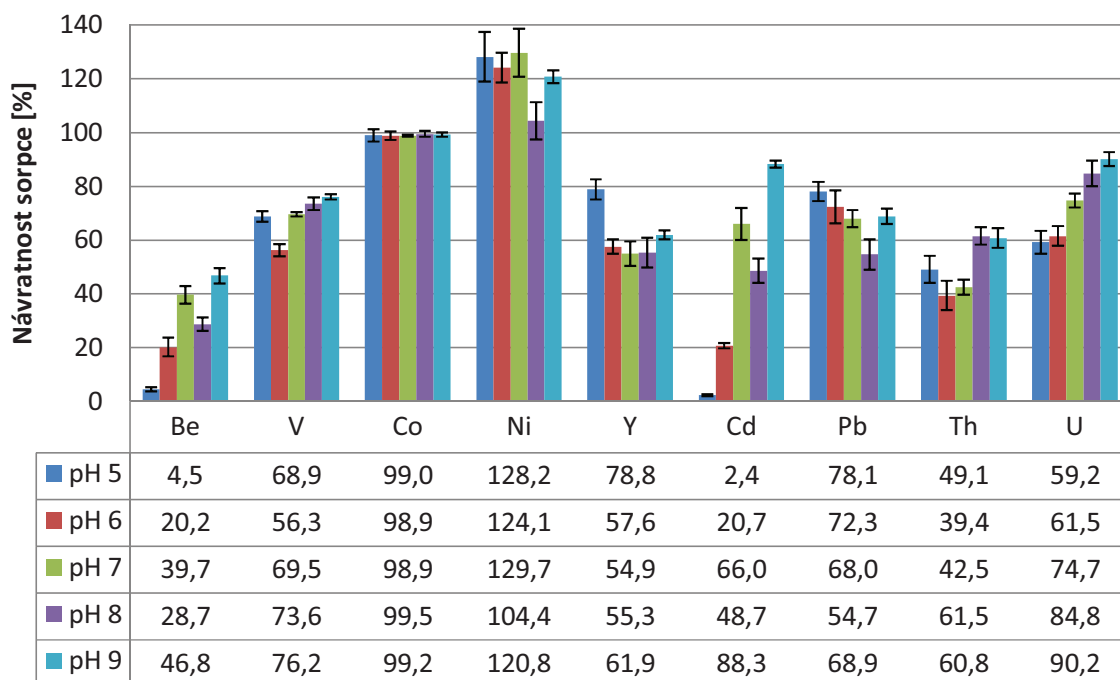
Obr. č. 68: Vliv pH v přítomnosti ALS. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu při daném pH; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ALS v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

Tabulka 36. Vliv přítomnosti tenzidu na účinnosti sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ALS při pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

	pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
⁹ Be	24,7±2,0	19,2±3,6	45,6±3,2	36,1±4,9
⁵¹ V	70,5±2,4	5,0±0,4	77,1±2,1	2,7±0,2
⁵⁹ Co	3,3±0,7	4,4±1,2	18,5±6,8	23,5±1,2
⁶⁰ Ni	35,0±6,6	88,6±8,5	59,6±6,6	115,5±7,6
⁸⁹ Y	58,8±2,3	61,1±2,7	70,0±2,7	68,1±2,3
¹¹¹ Cd	15,7±3,2	14,2±5,0	77,8±5,2	61,2±4,0
²⁰⁸ Pb	77,1±1,2	74,9±3,7	72,2±1,2	71,5±0,9
²³² Th	50,0±2,2	70,8±1,9	60,9±0,4	64,6±1,8
²³⁸ U	62,5±3,2	60,9±2,9	82,1±0,4	53,8±5,0

28.1.4. Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)

Vliv organického činidla PAR na účinnost sorpce je zobrazena na obrázku č. 69. Nárůst návratnosti sorpce se vzrůstající hodnotou pH je zaznamenán pro ⁹Be o 42 %, ⁵¹V o 7 %, ¹¹¹Cd o 86 %, ²³²Th o 12 % a ²³⁸U o 31 %. Naproti tomu u ⁸⁹Y a ²⁰⁸Pb se vzrůstající hodnotou pH dochází ke snížení návratnosti sorpce o 17 % a 9 %. Návratnosti ⁶⁰Ni se v celé testované škále pohybují mezi 120-130 %, nejspíš zde došlo ke kontaminaci sorbentu, při jeho manipulaci. Návratnosti ⁵⁹Co se v průběhu testované škály téměř nemění a pohybují se mezi 99-100 %.



Obr. č. 69: Vliv hodnoty pH v přítomnosti PAR. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu při daném pH; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

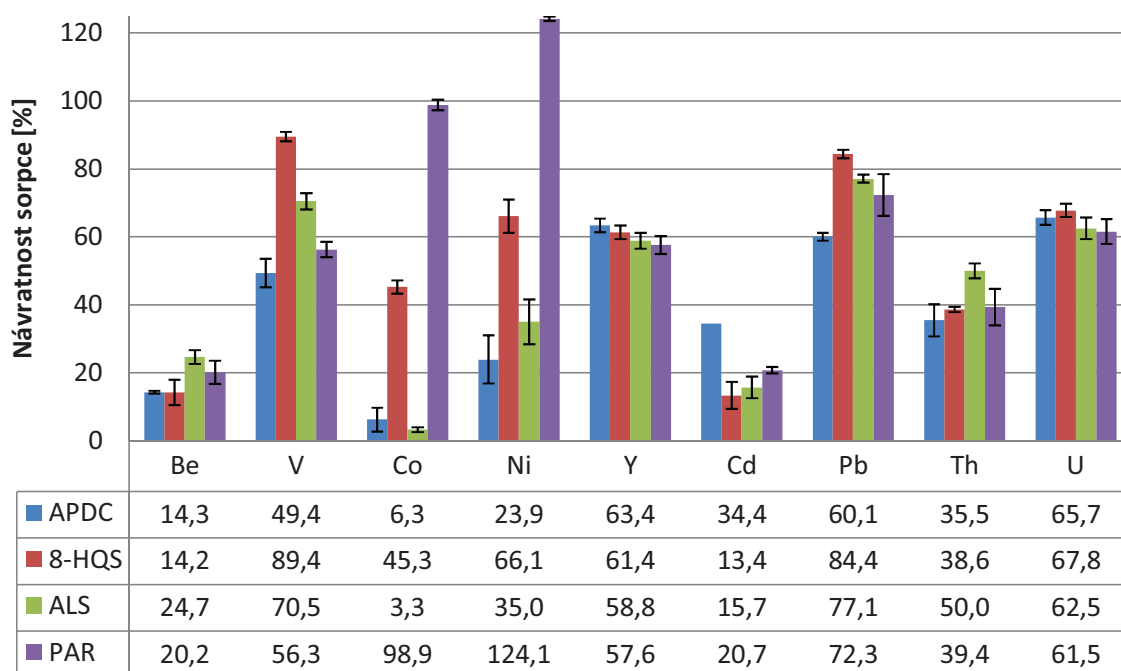
Přítomnost tenzidu má největší význam opět pro ^{51}V , kde návratnost sorpce vzrostla při pH 6 o 29 % a při pH 8 dokonce o 69 %. Další významný nárůst je zaznamenán pro ^{238}U při hodnotě pH 8 o 16 %, dále pak u ^{60}Ni , kde se návratnost sorpce zvedla o 23 %, v tomto případě je však navýšení návratnosti spíše nežádoucí, vzhledem k tomu, že je tak dosaženo návratnosti až 124 %. Nejspíše byl vzorek kontaminovaný. Pro další analyty byly naopak v přítomnosti tenzidu zjištěny poklesy návratností sorpcí, a to u ^9Be o 15 % (pH 8), ^{111}Cd o 33 % (pH 8) a ^{232}Th o 14 % (pH 8). U ostatních analytů se změny v návratnostech pohybují v rozmezí 10 %.

Tabulka 37. Vliv přítomnosti tenzidu na účinnosti sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu o pH 6 nebo 8, ve druhé variantě nebyl tenzid použit; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR při pH 6 nebo 8; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

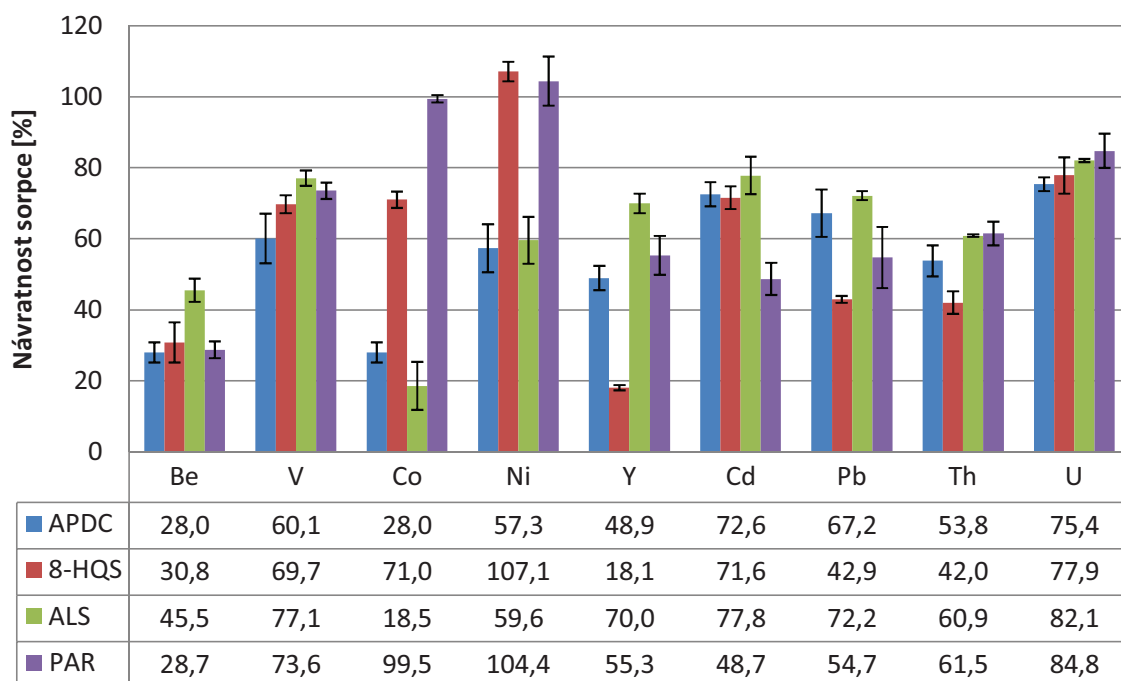
	pH = 6		pH = 8	
	s tenzidem	bez tenzidu	s tenzidem	bez tenzidu
^9Be	20,2±3,4	22,3±3,3	28,7±2,4	43,6±2,7
^{51}V	56,3±2,2	27,3±1,3	73,6±2,3	5,4±0,6
^{59}Co	98,9±1,5	92,6±1,3	99,5±1,1	92,7±2,6
^{60}Ni	124,1±0,6	100,9±2,5	104,4±6,9	114,2±1,9
^{89}Y	57,6±2,7	65,6±2,3	55,3±5,5	58,0±3,5
^{111}Cd	20,7±1,0	23,3±3,2	48,7±4,6	81,5±3,5
^{208}Pb	72,3±6,2	82,1±1,6	54,7±8,6	65,7±2,2
^{232}Th	39,4±5,4	52,6±1,6	61,5±3,3	60,3±2,4
^{238}U	61,6±3,7	66,4±3,3	84,8±4,8	69,4±2,3

28.1.5. Souhrn vlivu organických činidel

Na obr. č. 70 a 71 jsou porovnány sorpce v přítomnosti všech čtyř používaných organických činidel při hodnotách pH 6 a 8 provedené na Amberlitu XAD-16. Návratnosti analytů jsou pro některé analyty velice podobné, např. ^9Be , ^{89}Y a ^{238}U při pH 6. Velkého významu nabývají organická činidla PAR a 8-HQS pro návratnosti sorpcí pro ^{59}Co a ^{60}Ni při obou testovaných hodnotách pH, v případě použití PAR jsou sorpce pro oba prvky kvantitativní. Lze říci, že pokud je pH sorpce 6 je nejlepšími výsledky pro největší počet analytů dosaženo při použití 8-HQS, naopak pokud je pH sorpce 8 nejlépe se jeví pro většinu analytů ALS.



Obr. č. 70: Vliv organických činidel na účinnost sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ roztoku Zephyraminu při pH 6; Sorpce: 20 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ standardu a 900 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ organického činidla v 50 ml při pH 6; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a 1 mol $\cdot$ l $^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

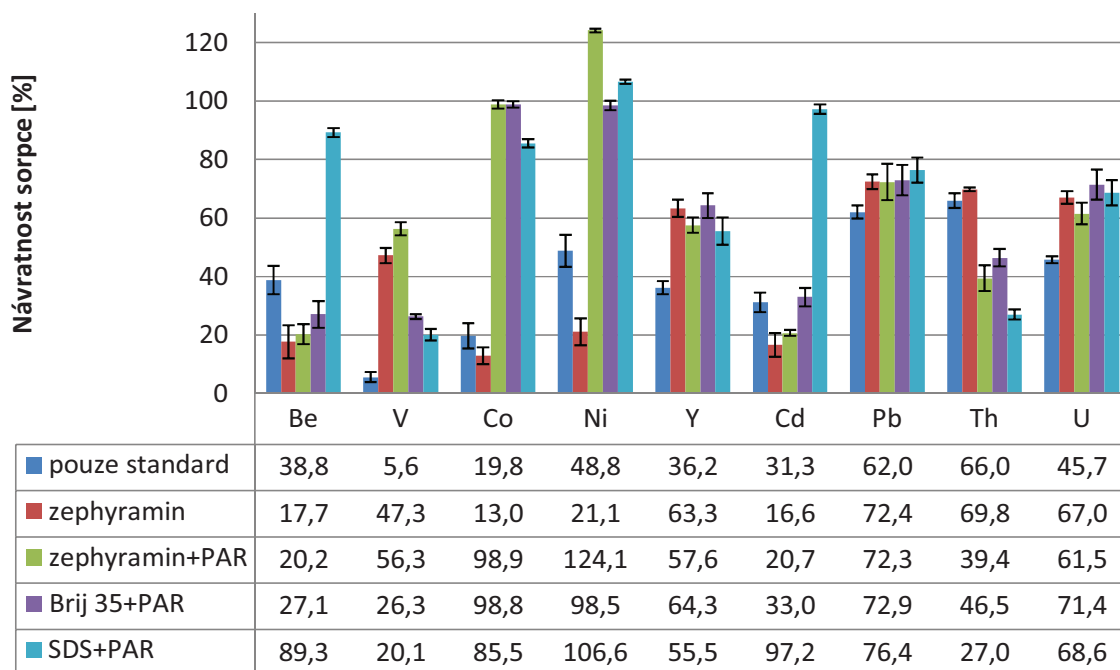


Obr. č. 71: Vliv organických činidel na účinnost sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ roztoku Zephyraminu při pH 8; Sorpce: 20 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ standardu a 900 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ organického činidla v 50 ml při pH 8; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a 1 mol $\cdot$ l $^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

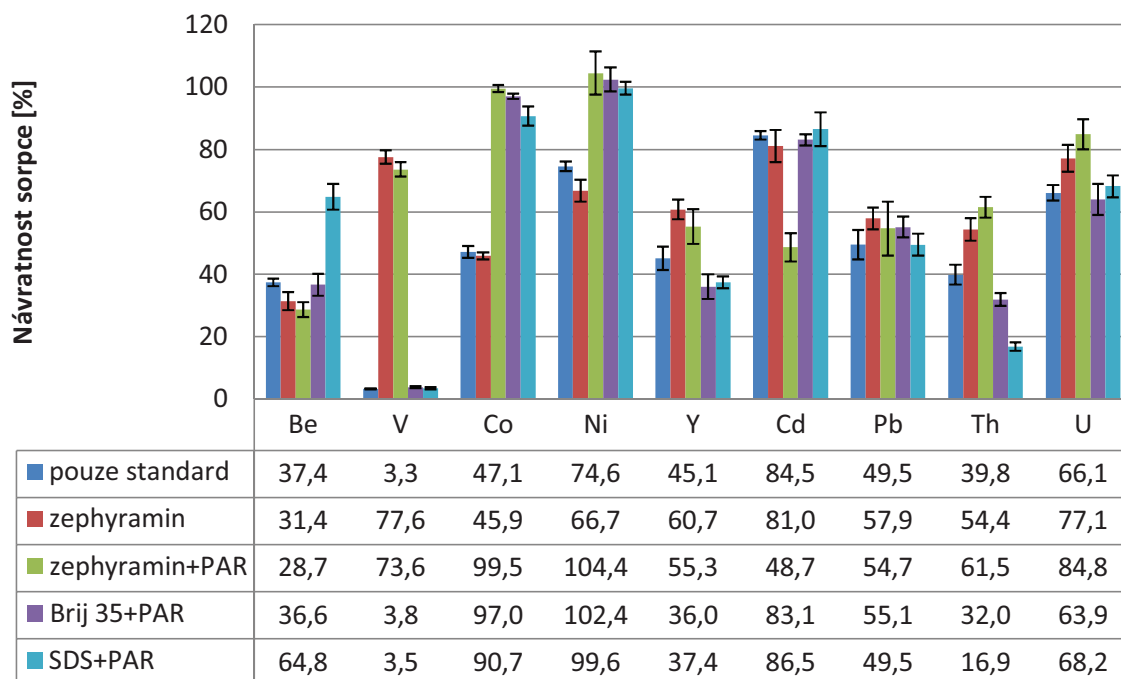
28.2. Vliv různých typů tensidů na účinnost sorpce

V této kapitole byly provedeny testy v přítomnosti organického činidla PAR a různých typů tensidů v kondicionálním kroku: kationtového tensidu (Zephyramin), neiontového (Brij 35) a aniontového (SDS). Taktéž byla provedena sorpce bez přítomnosti tensidu a organického činidla a poslední sorpce pouze v přítomnosti tensidu (Zephyraminu), ale bez použití organického činidla PAR. Všechny sorpce byly provedeny pro dvě hodnoty pH 6 a 8. Výsledky těchto sorpcí jsou uvedeny na obrázcích č. 72 (pH 6) a 73 (pH 8).

Nejlepších výsledků pro ^9Be , ^{111}Cd a ^{208}Pb bylo dosaženo při použití kombinace organického činidla a aniontového tensidu SDS při hodnotě pH 6, kde návratnost sorpce vzrostla až na 89 %, 97 % a 76 %. Pro ^{51}V , ^{59}Co , ^{60}Ni a ^{238}U je nejvhodnější volba kombinace organického činidla a kationtového tensidu Zephyraminu při pH 8, kde bylo dosaženo návratností sorpce 74 %, 99 %, 124 % a 85 %. Nejvyšší návratnosti pro ^{89}Y bylo dosaženo při sorpci, kde byla kombinace neiontového tensidu Brije 35 a organického činidla, návratnost sorpce při pH 8 činila 63 %. U ^{232}Th bylo dosaženo nejvyšší návratnosti sorpce 70 % a to sorpcí při pH 6 a pouze v přítomnosti kationtového tensidu Zephyraminu.



Obr. č. 72: Porovnání návratností sorpcí v přítomnosti různých typů tensidů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 6, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tensidu při pH 6; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při pH 6; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl v poměru 1:1.



Obr. č. 73: Porovnání návratností sorpcí v přítomnosti různých typů tenzidů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu při daném pH 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při pH 8; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

29. Aplikace sorpčního postupu na reálné podmínky

29.1. Aplikace sorpčního postupu s využitím Amberlitu SDB-L

29.1.1. Vliv matričních prvků na účinnost sorpce

Pro testování vlivu matričních prvků ve vodách na sorpci v přítomnosti organického činidla PAR a tenzidu SDS (pH 5) nebo Septonexu® (pH 9), které byly zvoleny pro optimální postup sorpce na sorbentu Strata SDB-L, byly vybrány tytéž matriční prvky jako u předešlého sorbentu Silikagelu-C18. Podrobný popis a koncentrační hladiny testovaných matričních prvků jsou uvedeny na straně č. 105.

V případě ^9Be a ^{111}Cd dochází k významnému poklesu návratnosti sorpce při použití vyšších koncentrací Fe^{3+} $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a Al^{3+} $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Návratnost se nemění o více jak 10 % při nejvyšších testovaných koncentracích Na^+ a K^+ . Naopak již při nejnižších koncentracích Mg^{2+} a Ca^{2+} je návratnost sorpce pouze kolem 10 %. Téměř totožná situace je i u ^{208}Pb , s tím, že ještě koncentrace Mg^{2+} a Ca^{2+} $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ mění návratnost sorpce maximálně do 13 %. Návratnosti pro ^{89}Y se při nejvyšších testovaných koncentracích matričních prvků snížily o 30 %. Pro ^{51}V jsou hodnoty návratnosti v přítomnosti Fe^{3+} a Al^{3+} kolem 80 %, avšak v přítomnosti dalších matričních prvků dochází k výraznému poklesu až na hodnoty kolem 50 % již při nejnižších testovaných koncentracích matričních prvků. Naproti tomu u ^{59}Co se návratnosti sorpce i při nejvyšších koncentracích matričních prvků snížily maximálně o 15 %. Podobná situace je i u ^{60}Ni , kde byl tento pokles nepatrně vyšší a to kolem 20 %. U ^{232}Th se návratnosti pohybují nejčastěji mezi 60-70 % s výjimkou Ca^{2+} , kde návratnost klesla na 50 %.

V případě ^{238}U se návratnosti u všech matričních prvků pohybují kolem 90 % s výjimkou přítomnosti Na^+ nebo K^+ , kde došlo k poklesu na 80 %.

Tabulka 38. Vliv matričních prvků na návratnosti sorpcí sledovaných analytů na Amberlitu SDB-L. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 5 nebo 9, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku SDS o pH 5 nebo ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Septonexu® o pH 9; Sorpce: 20 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a 900 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR a příslušná koncentrace matričního prvku v 50 ml při pH 5 nebo 9; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a 1 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl v poměru 1:1.

	c [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	^9Be 5	^{51}V 9	^{59}Co 9	^{60}Ni 9	^{89}Y 5	^{111}Cd 5	^{208}Pb 5	^{232}Th 9	^{238}U 9
Al^{3+}	1	100±1	86±2	98±1	94±2	97±1	100±1	99±1	77±1	89±2
	10	41±1	79±1	96±1	95±3	94±2	28±1	53±1	92±1	97±1
	100	16±1	82±3	94±2	95±2	25±1	7±1	21±1	86±1	93±2
Fe^{3+}	1	100±1	85±1	85±1	92±2	93±2	98±1	94±2	89±1	86±2
	10	95±2	95±1	97±1	119±1	88±1	94±1	91±1	93±1	96±1
	100	29±3	*	*	*	73±3	12±3	78±2	*	*
Mg^{2+}	10	54±2	52±1	76±2	88±3	74±3	70±1	90±1	56±2	91±2
	100	14±1	48±2	86±1	84±2	85±1	9±1	87±1	68±3	85±2
	500	7±1	12±1	90±2	75±3	93±1	2±1	65±4	78±2	88±2
K^+	100	97±1	69±1	94±1	95±1	75±3	97±1	95±1	64±2	80±1
	500	99±1	38±2	93±2	95±2	79±3	96±1	111±2	63±4	79±3
	1000	94±2	22±1	95±2	93±2	84±3	95±1	129±2	68±1	80±1
Na^+	100	99±1	69±1	93±1	99±1	71±1	98±1	96±2	69±2	80±2
	500	96±1	26±1	92±1	92±2	75±4	95±1	95±1	67±1	77±1
	1000	89±1	12±1	94±1	95±1	78±4	87±2	95±3	73±2	81±2
Ca^{2+}	100	16±2	48±2	90±2	99±4	88±1	11±1	94±3	49±1	95±1
	500	7±1	17±1	88±3	83±2	91±1	2±1	38±3	56±4	94±1
	1000	5±1	9±1	85±2	77±2	72±3	1±1	41±2	46±3	96±2

* Sorpci v přítomnosti 100 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ Fe^{3+} nebylo možné provést, jelikož již při nastavení požadované hodnoty pH 9 vznikly v roztoku jemné sraženiny.

* Pozn.: Čísla uvedená za jednotlivými analyty 5 a 9 značí pH testované sorpce.

Dále byly pro orientaci testovány nejběžnější anionty přítomné ve vodném prostředí. Testované koncentrace byly dohledány v literatuře [186], mělo by se jednat o nejvyšší koncentrace běžně se nacházející v přírodních povrchových i podzemních vodách (nikoliv ve vodách minerálních).

V tabulce č. 39 je uveden stručný přehled vlivu přítomnosti aniontů na návratnosti analytů. Lze konstatovat, že v případě ^9Be , ^{60}Ni , ^{89}Y , ^{111}Cd , ^{208}Pb a ^{238}U nemá žádný testovaný anion v žádné testované koncentraci výrazný efekt na návratnost sorpce z těchto uvedených analytů. Výrazný negativní efekt mají sírany na návratnost ^{51}V , kde došlo k poklesu návratnosti v nižší testované koncentraci o 48 %, v případě vyšší testované koncentrace síranů až o 75 %. Negativní efekt mají taktéž hydrogenuhličitaný na návratnost ^{51}V , kde došlo k poklesu o 20 %. Naopak u ^{232}Th má přítomnost všech aniontů pozitivní efekt, návratnosti se ve všech případech pohybují kolem 70 %, což je o 25 % více než sorpce provedená za optimálních podmínek.

Tabulka 39. Vliv aniontů na návratnosti sorpcí sledovaných analytů na Amberlitu SDB-L. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 5 nebo 9, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku SDS o pH 5 nebo ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku Septonexu® o pH 9; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ PAR a příslušná koncentrace matričního prvku v 50 ml při pH 5 nebo 9; Eluce: 10 ml roztoku ethanolu a 1 mol·l⁻¹ HCl v poměru 1:1.

anion	mg·l ⁻¹	⁹ Be 5	⁵¹ V 9	⁵⁹ Co 9	⁶⁰ Ni 9	⁸⁹ Y 5	¹¹¹ Cd 5	²⁰⁸ Pb 5	²³² Th 9	²³⁸ U 9
SO ₄ ²⁻	10	98±1	35±1	81±1	95±1	65±4	99±2	83±2	67±2	88±3
	100	96±1	8±1	83±1	98±1	73±1	99±3	85±1	71±2	88±4
PO ₄ ³⁻	1	97±1	83±2	89±2	98±1	63±3	96±2	80±4	70±3	84±2
Cl ⁻	50	100±1	79±1	87±1	101±3	65±2	97±2	85±3	67±2	85±1
NH ₄ ⁺	10	99±2	81±2	85±1	100±3	65±1	96±3	82±1	69±3	83±3
HCO ₃ ⁻	250	100±1	63±1	96±1	95±1	71±4	96±1	80±2	70±3	89±1

29.1.2. Aplikace stanovení sledovaných analytů na vybrané vzorky reálných vod

Pro studium sorpce sledovaných analytů na reálných vzorcích vod, byly využity získané předchozí poznatky na sorbentu Strata SDB-L. Jednalo se o stejné vzorky vod, které jsou podrobně popsány při sorpci sledovaných analytů na Silikagelu-C18 na straně č. 107.

Stanovené obsahy makroprvků (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ a Fe³⁺) jsou uvedeny v tabulce č. 28 (strana č. 108), koncentrace sledovaných analytů ve vzorcích vod měřené přímo bez sorpčního procesu jsou uvedeny v tabulce č. 40. Všechny vzorky vod byly okyseleny pomocí kyseliny dusičné na koncentraci 0,5%. V tabulce č. 40 jsou uvedeny výsledky návratností pro jednotlivé analyty v reálných vzorcích vod. Sorpce byly provedeny na sorbentu Strata SDB-L, jelikož ze dvou testovaných nepolárních Amberlitů, zde bylo dosaženo lepších výsledků návratností sorpce pro většinu sledovaných analytů. Vedle každého analytu je vždy uvedeno pH při níž byla sorpce provedena. Následuje návratnost sorpce za optimálních podmínek provedených v destilované vodě, jelikož u některých analytů nebylo přes veškeré snahy dosaženo kvantitativní sorpce, jsou zde uvedeny maximální dosažené hodnoty optimálního sorpčního postupu na sorbentu Strata SDB-L. Následuje sloupec s koncentracemi analytů zjištěnými přímou analýzou vzorků vod pouze po jejich okyselení kyselinou dusičnou. Hodnoty některých analytů byly pod mezí detekce, což vedlo k závěru, že by bylo vhodné k testovaným vzorkům vod přidat známou koncentraci sledovaných analytů, aby bylo možné stanovit všechny cílové analyty. Ke každému testovanému vzorku vod byl přidán přírůstek standardu o koncentraci 20 µg·l⁻¹ roztoku standardu. Naměřené koncentrace vzorků s přírůstkem standardu podrobených prekoncentračnímu postupu jsou uvedeny v dalším sloupci. Jako poslední údaj je uvedena vypočtená hodnota návratnosti sledovaných analytů v naspikovaných vzorcích vod, dále jsou pak tučným písmem zvýrazněny návratnosti, které jsou v dobré shodě se sorpcemi provedenými v destilované vodě.

Sorpční postup na sorbentu Strata SDB-L byl proveden následujícím způsobem: kondicionace byla provedena 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s upravenou hodnotou pH 5 nebo 9 (uvedeno vždy vedle analytu), 10 ml roztoku tenzidu o koncentraci $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ s taktéž upravenou hodnotou pH 5 (SDS) nebo 9 (Septonex®). Pro samotnou sorpci byl k 50 ml roztoku vzorku vody naspikovaného 20 µg·l⁻¹ roztoku standardu (každého sledovaného analytu) přidán 5-ti násobný hmotnostní nadbytek ALS (900 µg·l⁻¹). Eluce byla

provedena směsí ethanolu a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl v poměru 1:1. Každý vzorek byl takovýmto způsobem připraven a následně analyzován čtyřikrát.

Na základě výsledků uvedených v tabulce č. 40 lze říci, že nejspolehlivěji je aplikovaný prekoncentrační postup účinný u ^{59}Co , u kterého je dosaženo návratností 96-103 % ve všech pěti testovaných vzorcích vod. Dobrých výsledků je dosaženo i pro ^9Be , kde se návratnosti sorpce pohybovali v rozmezí 95-98 %, pouze pro vzorky z vysokohorského plesa a retenční nádrže (jedná se o velice čisté vzorky bez velkého obsahu matričních prvků), pro tytéž vzorky vod bylo dosaženo dobrých výsledků i pro ^{111}Cd 100-101 %, ^{208}Pb 88-93 % a ^{238}U 81 % (ve vzorku z vodovodního řádu bylo dosaženo návratnosti 92 %). Bohužel u ostatních analytů nebylo dosaženo návratností sorpcí zjištěných pro optimální postup v destilované vodě z důvodů matričních efektů, které sorpci znemožnily. Tyto efekty byly zřejmé již při testování vlivu matričních prvků na návratnosti jednotlivých analytů.

Tabulka 40: Přehled obsahu sledovaných analytů a jejich návratnosti v reálných vzorcích vod.

Návratnost optimálního postupu		Pleso			Vodovodní voda		
		Přímá analýza	Spike 20 µg·l ⁻¹	Návratnost	Přímá analýza	Spike 20 µg·l ⁻¹	Návratnost
	%	µg·l ⁻¹		%	µg·l ⁻¹		%
⁹ Be 5	98 ± 1	< LOD	19,0±0,3	95	< LOD	2,2±0,3	11
⁵¹ V 9	83 ± 3	0,034±0,004	3,3±0,2	16	0,040±0,002	1,2±0,4	6
⁵⁹ Co 9	94 ± 1	0,030±0,001	20,3±0,1	101	0,064±0,001	20,4±0,2	100
⁶⁰ Ni 9	96 ± 1	0,190±0,008	60,4±1,0	302	1,118±0,028	42,3±0,6	165
⁸⁹ Y 5	58 ± 3	0,019±0,002	16,6±0,3	83	0,058±0,002	17,9±0,8	88
¹¹¹ Cd 5	94 ± 1	0,059±0,003	20,1±0,2	101	0,037±0,001	0,6±0,1	3
²⁰⁸ Pb 5	87 ± 2	0,186±0,002	18,6±0,2	93	0,242±0,014	13,5±0,5	64
²³² Th 9	43 ± 4	< LOD	4,6±0,4	23	0,039±0,019	9,6±0,2	48
²³⁸ U 9	79 ± 1	< LOD	16,2±0,5	81	0,407±0,002	20,2±0,5	92

Návratnost optimálního postupu		Ploučnice			Turonská zvědeň		
		Přímá analýza	Spike 20 µg·l ⁻¹	Návratnost	Přímá analýza	Spike 20 µg·l ⁻¹	Návratnost
	%	µg·l ⁻¹		%	µg·l ⁻¹		%
⁹ Be 5	98 ± 1	< LOD	1,0±0,1	5	1,127±0,060	2,0±0,1	8
⁵¹ V 9	83 ± 3	0,848±0,009	0,7±0,1	3	0,258±0,009	1,0±0,1	5
⁵⁹ Co 9	94 ± 1	0,075±0,005	20,1±0,2	99	5,734±0,032	46,7±0,4	96
⁶⁰ Ni 9	96 ± 1	2,343±0,036	40,4±0,7	127	20,910±0,130	81,5±1,5	65
⁸⁹ Y 5	58 ± 3	0,026±0,001	7,5±0,6	37	3,728±0,029	19,3±0,6	50
¹¹¹ Cd 5	94 ± 1	0,059±0,003	0,4±0,1	2	1,113±0,019	1,1±0,1	4
²⁰⁸ Pb 5	87 ± 2	7,602±0,364	8,8±0,2	15	0,021±0,005	14,4±0,7	72
²³² Th 9	43 ± 4	0,067±0,053	3,7±0,2	18	< LOD	4,7±0,5	24
²³⁸ U 9	79 ± 1	3,470±0,033	5,5±0,4	15	19,327±0,116	140,5±1,0	120

Návratnost optimálního postupu		Retenční nádrž		
		Přímá analýza	Spike 20 µg·l ⁻¹	Návratnost
	%	µg·l ⁻¹		%
⁹ Be 5	98 ± 1	< LOD	19,6±0,4	98
⁵¹ V 9	83 ± 3	0,043±0,003	3,2±0,4	16
⁵⁹ Co 9	94 ± 1	0,136±0,007	20,7±0,2	103
⁶⁰ Ni 9	96 ± 1	1,509±0,002	67,5±0,6	337
⁸⁹ Y 5	58 ± 3	< LOD	15,5±0,4	77
¹¹¹ Cd 5	94 ± 1	0,014±0,002	20,0±0,2	100
²⁰⁸ Pb 5	87 ± 2	0,184±0,008	17,7±0,3	88
²³² Th 9	43 ± 4	< LOD	5,8±0,2	29
²³⁸ U 9	79 ± 1	0,011±0,001	16,1±0,5	81

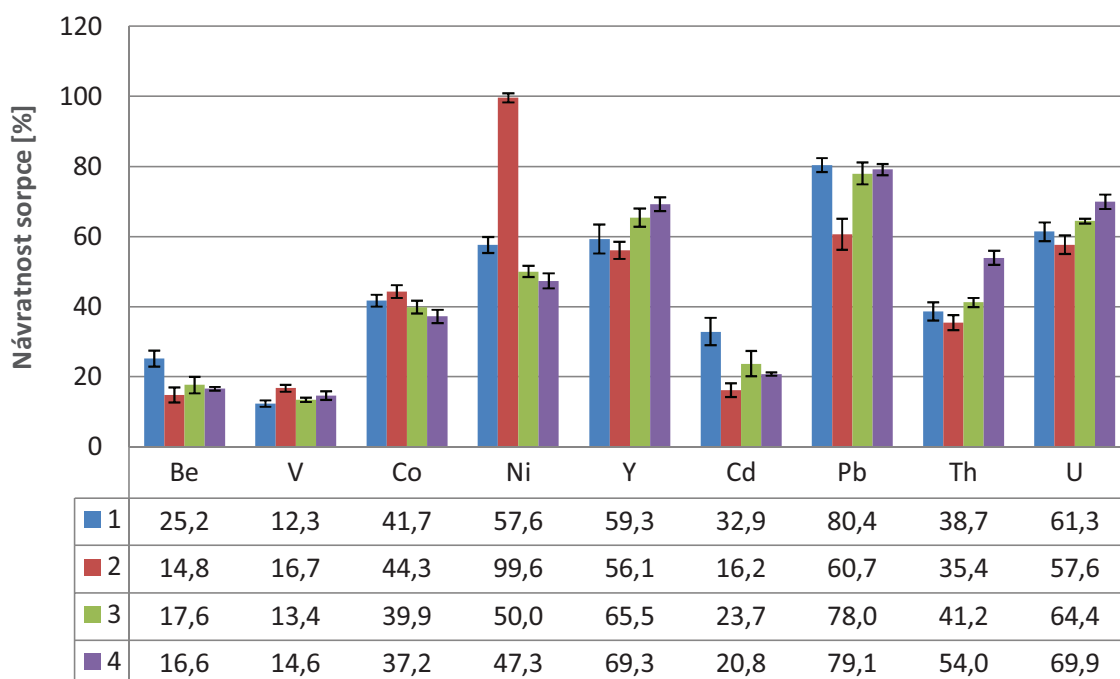
30. Optimalizace sorpčního procesu na sorbentu Amberlit XAD-7

V této části práce je pozornost věnována optimalizaci všech faktorů ovlivňujících výtěžnost sorpčního procesu na sorbentu Amberlit XAD-7. Jedná se o středně polární sorbent, který je tvořen ethylen-dimethakrylátovou pryskyřicí.

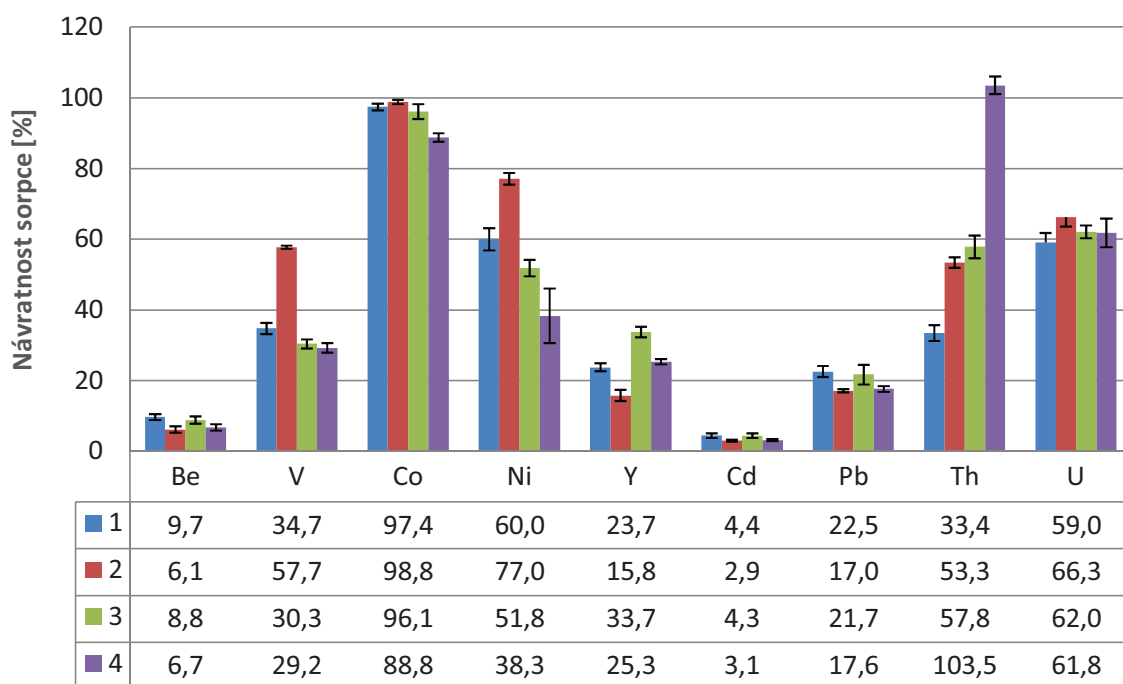
30.1. Vliv eluční směsi

Testované eluční směsi měly totožné složení jako použité eluční směsi u výše uvedených sorbentů (strana č. 69)

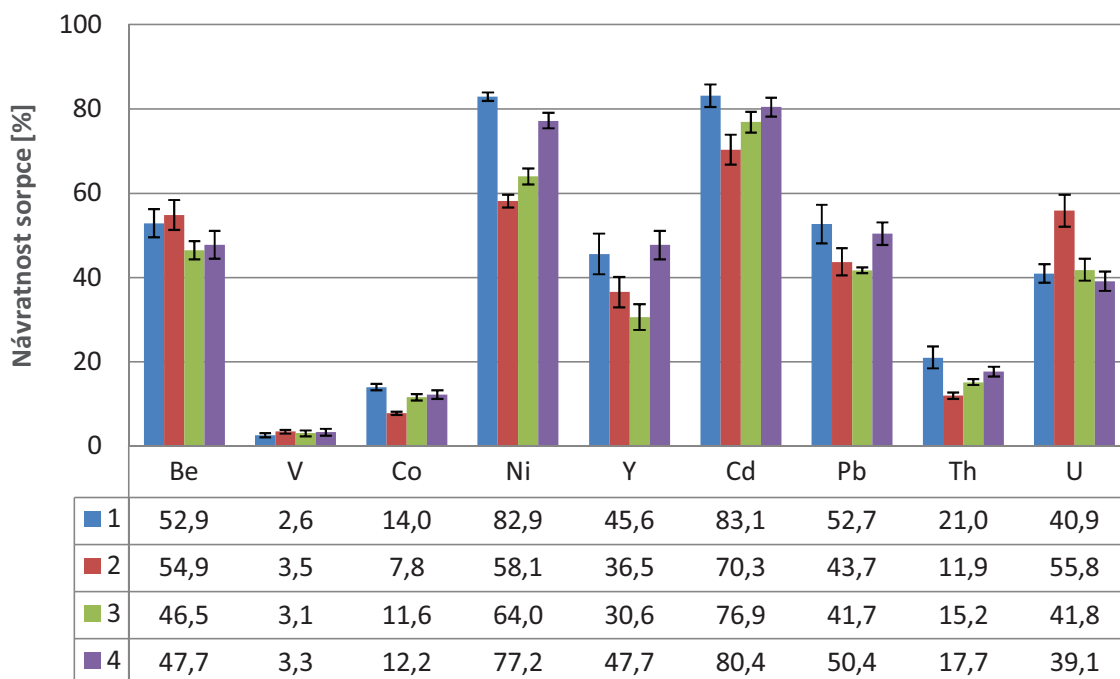
Sorpce byly provedeny jak bez přítomnosti Zephyraminu, tak i v jeho přítomnosti v kondicionačním kroku v ověřené koncentraci $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.



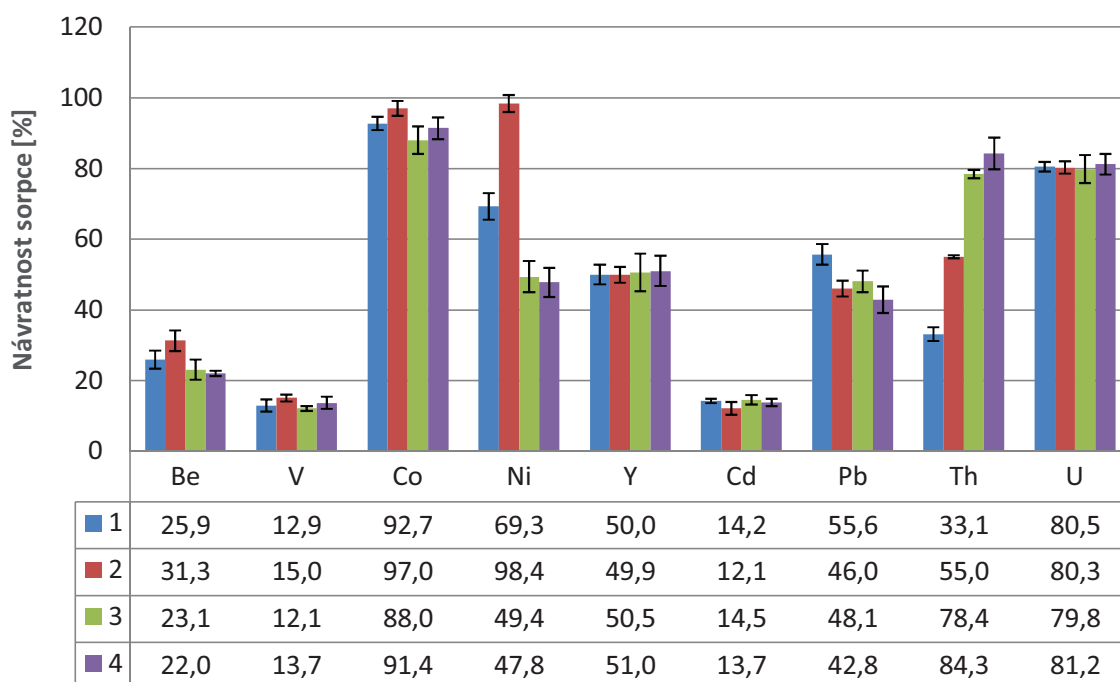
Obr. č. 74: Vliv eluční směsi. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 5; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při pH 5; Eluce: čísla určují použitou eluční směs, jejíž složení je popsáno v textu.



Obr. č. 75: Vliv eluční směsi. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 5, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku tenzidu Zephyraminu pH 5; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ PAR v 50 ml při pH 5; Eluce: čísla určují použitou eluční směs, jejíž složení je popsáno v textu.



Obr. č. 76: Vliv eluční směsi. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 9; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ PAR v 50 ml při pH 9; Eluce: čísla určují použitou eluční směs, jejíž složení je popsáno v textu.



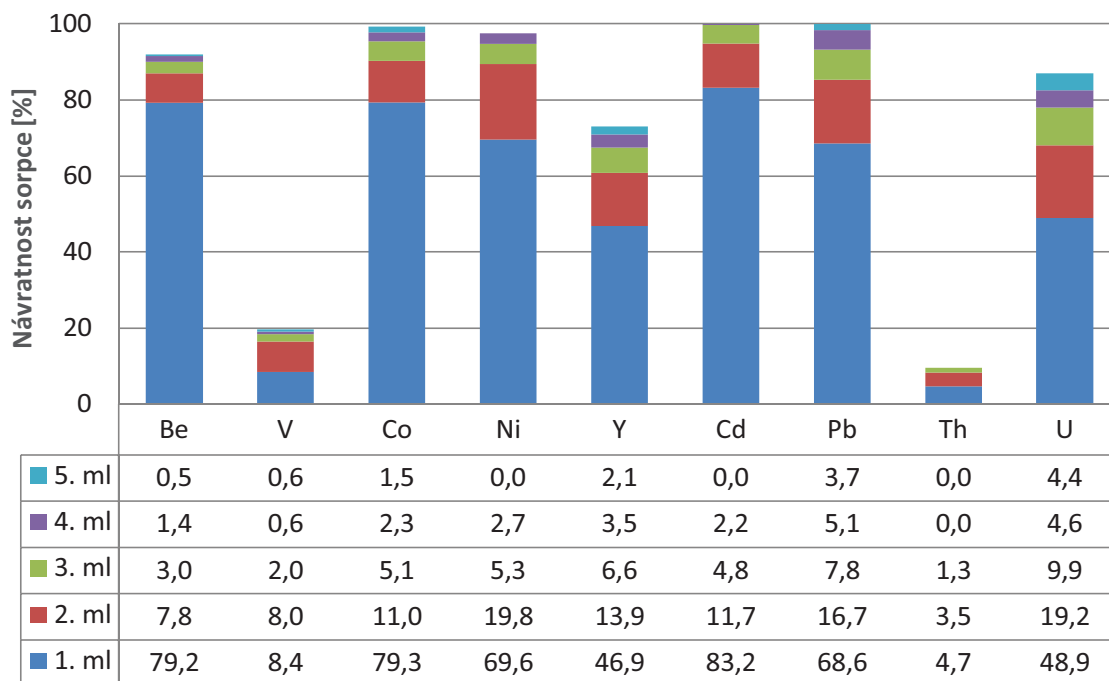
Obr. č. 77: Vliv eluční směsi. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 9, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku tenzidu Zephyraminu pH 9; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ PAR v 50 ml při pH 9; Eluce: čísla určují použitou eluční směs, jejíž složení je popsáno v textu.

Na obrázcích č. 74-77 je zobrazen komplexní vliv eluční směsi na účinnost sorpce sledovaných analytů na sorbentu XAD-7. Na základě změřených dat a za předpokladu, že pro zvýšení návratností sorpcí bude používán nějaký tenzid, se jako nejvhodnější eluční směs jeví směs acetonu a ethanolu v poměru 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl, která je v obrázcích označena číslem 2. Pro tuto směs bylo dosaženo nejvyšších návratností pro většinu prvků v přítomnosti tenzidu při pH 5 pro ⁵¹V, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ²³⁸U a při pH 9 pro ⁹Be a ²³⁸U. U ostatních činidel jsou návratnosti značně nesourodé (návratnosti analytů velice proměnlivé). Proto byla tato eluční směs acetonu a ethanolu v poměru 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl použita u všech dalších testů prováděných na sorbentu XAD-7.

30.2. Vliv použitého objemu eluční směsi

Na obrázku č. 78 je zobrazena účinnost eluce použitou směsí acetonu a ethanolu v poměru 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl. Eluce byla provedena 10 ml eluční směsí vždy po 1 ml, které byly samostatně odpařeny pod infračervenou lampou a doplněny na konečný objem 10 ml destilovanou vodou.

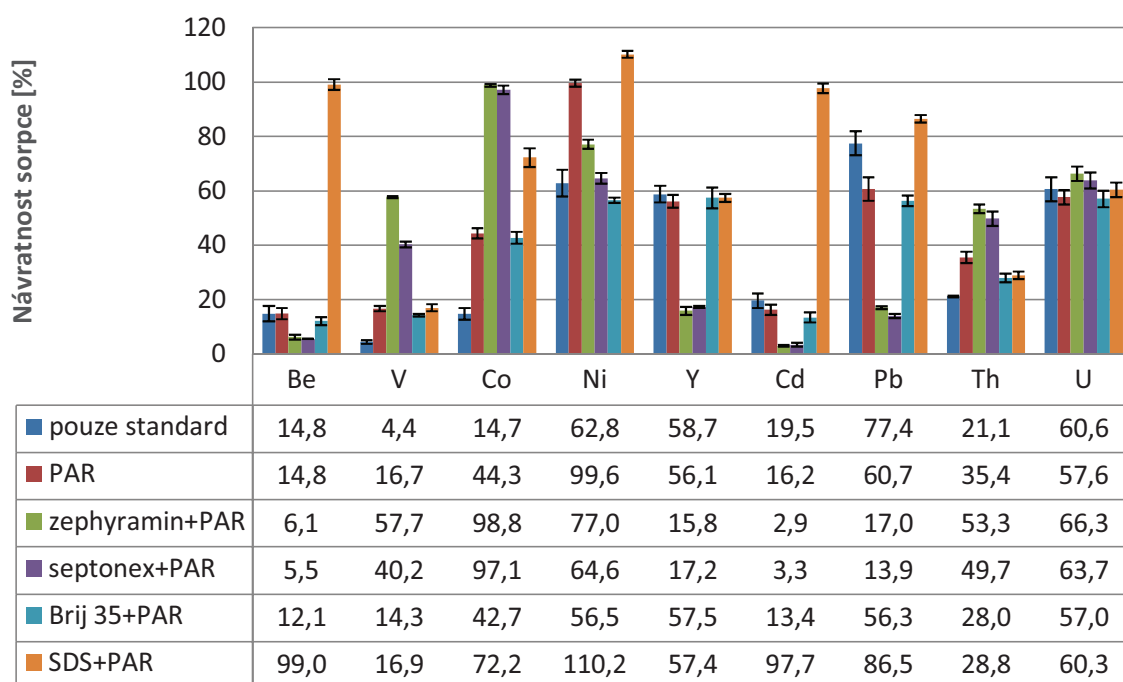
Pro většinu prvků ⁹Be, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ¹¹¹Cd, ²⁰⁸Pb a ²³⁸U je dostačující objem pro kvantitativní eluci 5 ml eluční směsi. Kvůli zabezpečení kvantitativní sorpce byl objem eluční směsi zdvojnásoben. U dalších testů byl používán objem 10 ml eluční směsi. Pro ⁵¹V, ⁸⁹Y a ²³²Th nebylo dosaženo kvantitativní eluce ani při použití celkového objemu 10 ml eluční směsi.



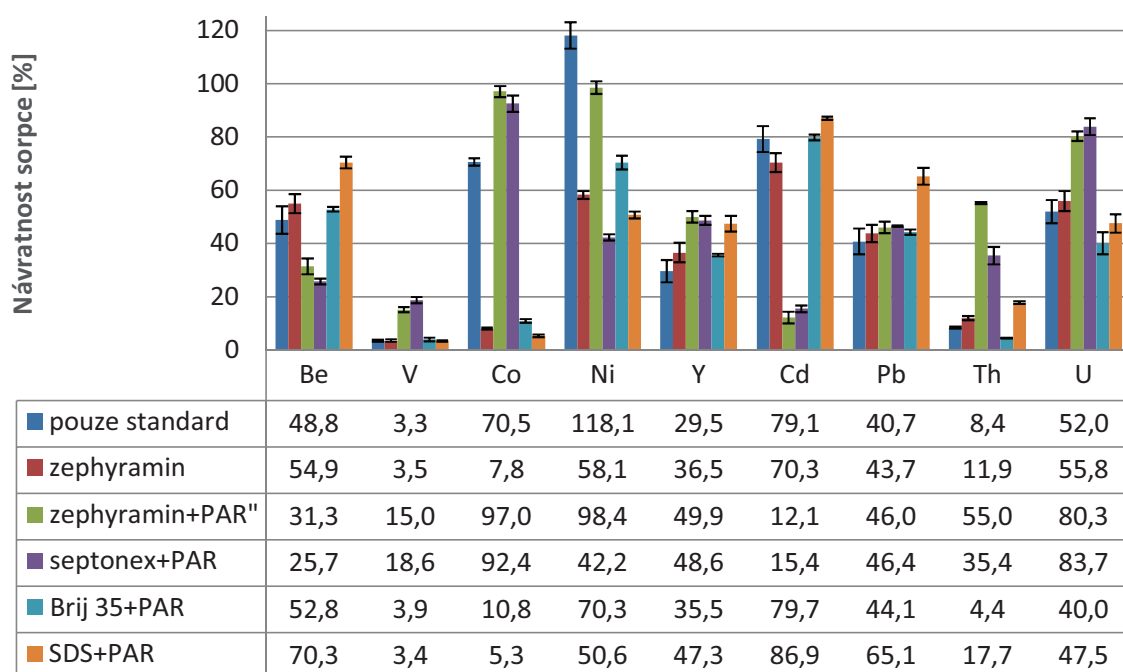
Obr. č. 78: Vliv použitého objemu eluční směsi. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 5, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku SDS pH 5; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ APDC v 50 ml při pH 5; Eluce: směs acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl.

30.3. Vliv různých typů tenzidů na účinnost sorpce

V této části byly porovnány sorpce provedené v přítomnosti různých druhů tenzidů případně bez jejich přítomnosti, testovaný tenzid byl přidán vždy v kondicionačním kroku v koncentraci $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ (obr. č. 79 a 80). Bylo zjištěno, že jednoznačně nejvyšších návratností sorpcí pro ⁹Be, ¹¹¹Cd a ²⁰⁸Pb je dosaženo při použití aniontového tenzidu SDS při hodnotě pH 5. Pro ⁵¹V, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ²³²Th a ²³⁸U je vhodnější použití kationtového tenzidu v kondicionačním kroku. Vyšších návratností při použití Zephyraminu bylo dosaženo u ⁵¹V (58 % při pH 5), ⁵⁹Co (97-99 % pro obě testované hodnoty pH), ⁶⁰Ni (98 % při pH 9), ²³²Th (53-55 % pro obě testované hodnoty pH) a ²³⁸U (80 % při pH 9, pro Septonex® byla návratnost nepatrně vyšší, a to 84 %). Výtěžnosti sorpcí u ⁸⁹Y dosahují vyšších hodnot při nižších testovaných hodnotách pH 5, ve všech testovaných sorpcích se návratnosti pohybují v rozmezí 56-59 % s výjimkou použití kationtových tenzidů, kdy návratnost sorpce klesá až o 40 %.



Obr. č. 79: Porovnání návratností sorpcí v přítomnosti různých typů tenzidů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 5, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu při pH 5; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při pH 5; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.



Obr. č. 80: Porovnání návratností sorpcí v přítomnosti různých typů tenzidů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 9, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu při daném pH 9; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ APDC v 50 ml při pH 9; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

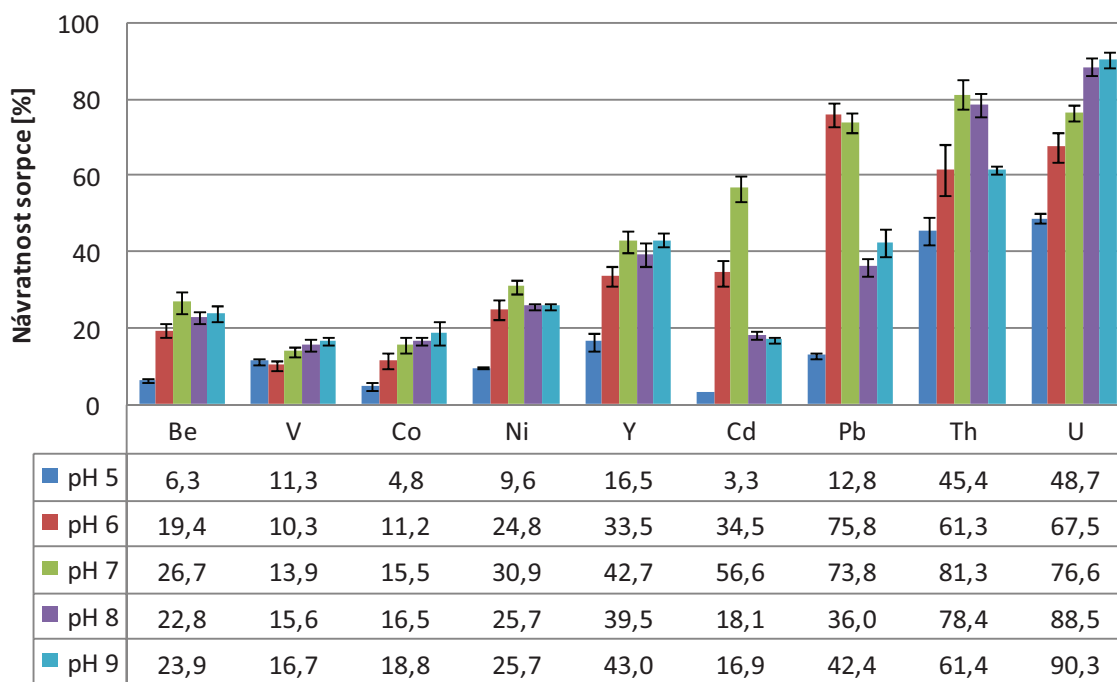
30.4. Vliv organických činidel na účinnost sorpce

V této kapitole byla testována organická činidla: APDC, 8-HQS, ALS a PAR. Opět byly provedeny sorpce pro všechna činidla v celé škále pH 5-9 v přítomnosti Zephyraminu v kondicionačním kroku.

Na základě výsledků z předešlé kapitole byly provedeny další doplňkové sorpce. V první řadě byly provedeny sorpce při hodnotách pH 5 a 9 bez přítomnosti jakéhokoliv tenzidu, dále při zmíněných hodnotách pH 5 a 9 byly provedeny sorpce v přítomnosti SDS v kondicionačním kroku (jelikož se prokázalo, že tento tenzid má významný vliv na návratnost některých analytů, např. ^9Be , ^{111}Cd a ^{208}Pb).

30.4.1. Vliv amonium pyrrolidindithiokarbamátu (APDC)

V případě použití organického činidla APDC v přítomnosti Zephyraminu dochází u všech prvků s rostoucí hodnotou pH sorpce k nárůstu návratností sorpce s výjimkou ^{59}Cd a ^{208}Pb , kde je maximálních návratností dosaženo při pH sorpce 6 a 7. U ^{232}Th je nejvyšších návratností dosaženo při hodnotách pH sorpce 7 a 8.



Obr. č. 81: Vliv hodnoty pH v přítomnosti APDC. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu při daném pH; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ APDC v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

V přítomnosti SDS při pH 5 je dosaženo velice dobrých výsledků pro ^9Be , návratnost vzrostla až o 85 % oproti sorpci provedené bez přítomnosti tenzidu, v porovnání se sorpcí v přítomnosti Zephyraminu je to ještě více a to 92 %. Podobná situace je i u ^{59}Co , kde návratnost v přítomnosti SDS (pH 5) je 96 % což je o 82 % více v porovnání se sorpcí bez přítomnosti tenzidu a o 91 % více než při použití Zephyraminu. Při hodnotě pH 9 je v přítomnosti SDS dosaženo návratnosti 84 %, která je téměř totožná s návratností sorpce bez použití tenzidu 86 %, což je o 65 % více než v přítomnosti Zephyraminu. Totožná

situace, která je u ^{59}Co , je i u ^{111}Cd a ^{208}Pb . V přítomnosti SDS je pro ^{111}Cd (pH 5) dosaženo návratnosti 93 %, což je o 78 % více než sorpce bez použití tensidu a o 90 % více než sorpce provedená v přítomnosti Zephyraminu. Při pH 9 je pro SDS a pro sorpce bez použití tensidu dosaženo téměř stejných výsledků 81 % a 83 %, což je o 64 % více než sorpce v přítomnosti Zephyraminu. Návratnost sorpce pro ^{208}Pb (pH 5) v přítomnosti SDS byla 86 %, to je o 32 % více než sorpce bez přítomnosti tensidu, a o 73 % více než v přítomnosti Zephyraminu. Pro ^{51}V , ^{232}Th a ^{238}U je nejvyšších návratností dosaženo v přítomnosti Zephyraminu při hodnotě pH 9 a to 17 %, 61 % a 90 %. Pro ^{60}Ni je dosaženo nejvyšší návratnosti v přítomnosti SDS a to pro obě hodnoty pH 5 i 9 (101-115 %), případně pro sorpci bez přítomnosti tensidu při pH 9.

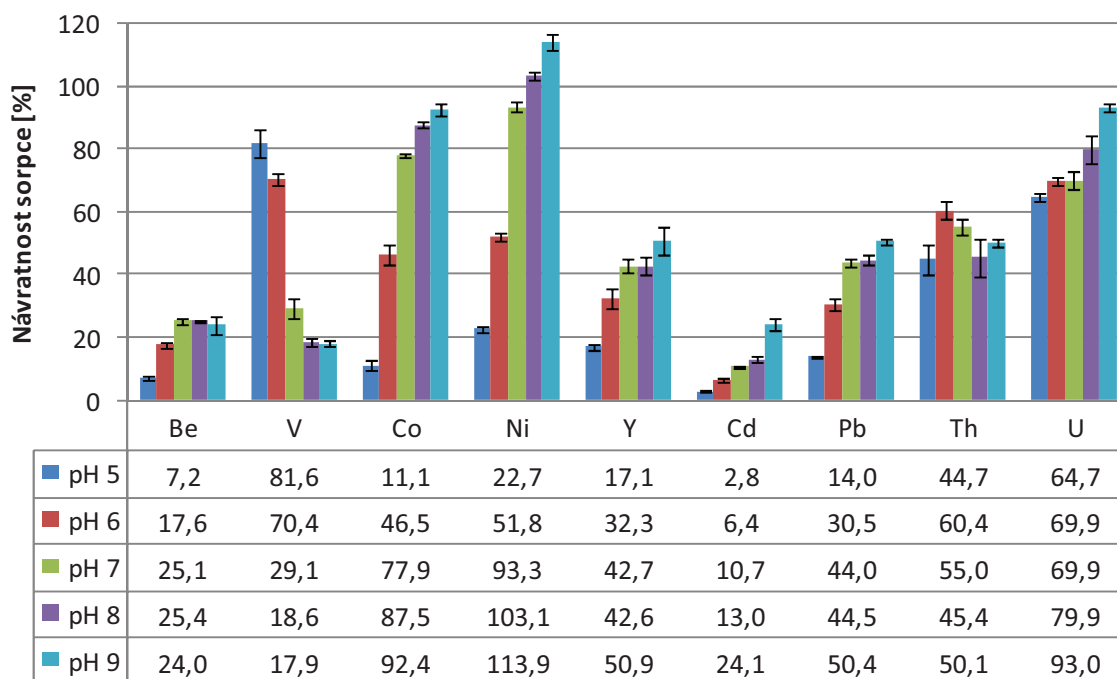
Tabulka 41. Vliv přítomnosti tensidu na účinnosti sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 5 nebo 9, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu, SDS nebo bez tensidu o pH 5 nebo 9; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ APDC při pH 5 nebo 9; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

	pH 5			pH 9		
	SDS	Zephyramin	bez tensidu	SDS	Zephyramin	bez tensidu
^9Be	98,0±2,2	6,3±0,5	12,7±0,7	57,3±2,6	23,9±1,8	50,5±3,0
^{51}V	7,2±0,7	11,3±0,7	10,0±0,8	4,5±0,5	16,7±1,0	6,0±0,8
^{59}Co	95,9±2,9	4,8±1,0	13,9±1,4	83,8±1,9	18,8±3,2	85,5±2,5
^{60}Ni	114,9±2,7	9,6±0,3	26,4±2,0	100,8±2,5	25,7±0,6	101,0±2,8
^{89}Y	64,8±1,9	16,5±2,2	64,3±2,8	48,7±4,2	43,0±1,9	51,4±1,9
^{111}Cd	93,4±1,9	3,3±0,1	15,2±1,5	80,6±2,5	16,9±0,7	82,5±2,4
^{208}Pb	85,6±1,8	12,8±0,8	54,3±2,6	54,5±4,7	42,4±3,7	58,8±2,5
^{232}Th	44,9±6,9	45,4±3,6	43,1±3,8	25,8±2,0	61,4±1,1	30,3±3,6
^{238}U	64,4±2,4	48,7±1,2	69,3±1,4	35,3±1,0	90,3±2,1	33,8±2,5

30.4.2. Vliv 8-hydroxy-5-sulfonové kyseliny (8-HQS)

Vliv organického činidla 8-HQS na účinnost sorpce v přítomnosti Zephyraminu je zobrazen na obr. č. 82. U všech analytů dochází s rostoucí hodnotou pH sorpce k nárůstu návratnosti sledovaných analytů. Výjimkou je ^{51}V , u kterého naopak dochází k výraznému poklesu návratnosti sorpce s rostoucí hodnotou pH. Závislost návratnosti sorpce na hodnotě pH u ^{232}Th kolísá v rozpětí 45-60 %.

Nejvyšších návratností pro ^9Be , ^{111}Cd a ^{208}Pb je dosaženo při použití SDS v kondicionačním kroku při pH 5 a to 98 %, 93 % a 86 %, dobrých výsledků je dosaženo za stejných podmínek i pro ^{59}Co 87 % a ^{60}Ni 88 %. Naproti tomu nejvyšších návratností v přítomnosti Zephyraminu je dosaženo pro ^{51}V (82 % při pH 5), ^{59}Co (92 % při pH 9), ^{60}Ni (114 % pH 9). ^{232}Th (50 % při pH 9, ještě o 5 % vyšší návratnost byla zjištěna pro sorpci bez přítomnosti tensidu při hodnotě pH 5) a ^{238}U (93 % při pH 9). Pro ^{89}Y byla zjištěna nejvyšší návratnost sorpce při pH 5 a bez přítomnosti jakéhokoliv tensidu a to 73 %, při hodnotě pH 9 nemá přítomnosti tensidů žádný efekt a návratnosti všech tří typů provedených sorpcí se pohybují v rozmezí 51-53 %.



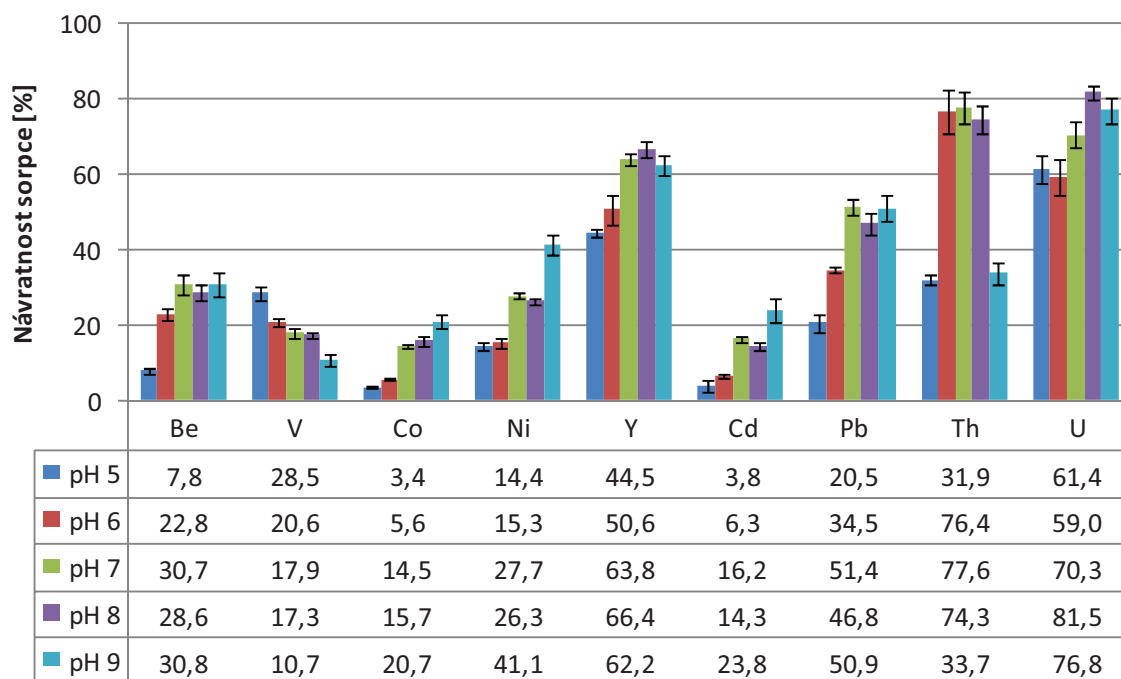
Obr. č. 82: Vliv hodnoty pH v přítomnosti 8-HQS. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ roztoku Zephyraminu při daném pH; Sorpce: 20 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ standardu a 900 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ 8-HQS v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol $\cdot$ l $^{-1}$ HCl.

Tabulka 42. Vliv přítomnosti tenzidu na účinnosti sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 5 nebo 9, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l $^{-1}$ roztoku Zephyraminu, SDS nebo bez tenzidu o pH 5 nebo 9; Sorpce: 20 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ standardu a 900 μ g $\cdot$ l $^{-1}$ 8-HQS při pH 5 nebo 9; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol $\cdot$ l $^{-1}$ HCl.

	pH 5			pH 9		
	SDS	Zephyramin	bez tenzidu	SDS	Zephyramin	bez tenzidu
⁹ Be	98,2±0,2	7,2±0,5	17,4±3,4	46,1±2,1	24,0±2,9	47,1±1,9
⁵¹ V	6,4±0,8	81,6±4,3	15,5±1,1	4,2±0,6	17,9±0,9	5,2±0,8
⁵⁹ Co	87,2±2,4	11,1±1,7	16,7±1,4	2,6±0,4	92,4±2,0	5,0±1,0
⁶⁰ Ni	87,5±1,2	22,7±1,1	26,0±2,4	17,2±1,0	113,9±2,5	17,6±0,8
⁸⁹ Y	63,1±2,3	17,1±1,0	73,2±4,8	52,6±3,3	50,9±4,5	52,7±3,3
¹¹¹ Cd	93,3±3,9	2,8±0,2	24,1±2,9	84,6±3,0	24,1±1,8	84,8±2,7
²⁰⁸ Pb	85,9±1,0	14,0±0,4	74,5±2,7	58,6±2,2	50,4±0,8	56,4±3,1
²³² Th	30,0±4,5	44,7±4,6	54,8±1,7	27,1±1,8	50,1±1,5	27,3±2,5
²³⁸ U	61,1±5,1	64,7±1,4	72,8±2,6	15,8±1,6	93,0±1,3	15,6±1,8

30.4.3. Vliv sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny (ALS)

Na obrázku č. 83 je zobrazen vliv organického činidla ALS na účinnost sorpce za současného použití Zephyraminu v kondicionačním kroku. U všech analytů kromě ⁵¹V a ²³²Th je zaznamenán nárůst návratností sorpcí s rostoucí hodnotou pH. Pouze u ⁵¹V dochází naopak k poklesu návratnosti sorpce se zvyšujícím se pH. U ²³²Th je dosaženo maximálních návratností v rozmezí pH 6 až 8 a to až 78 %.



Obr. č. 83: Vliv hodnoty pH v přítomnosti ALS. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku Zephyraminu při daném pH; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ ALS v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl.

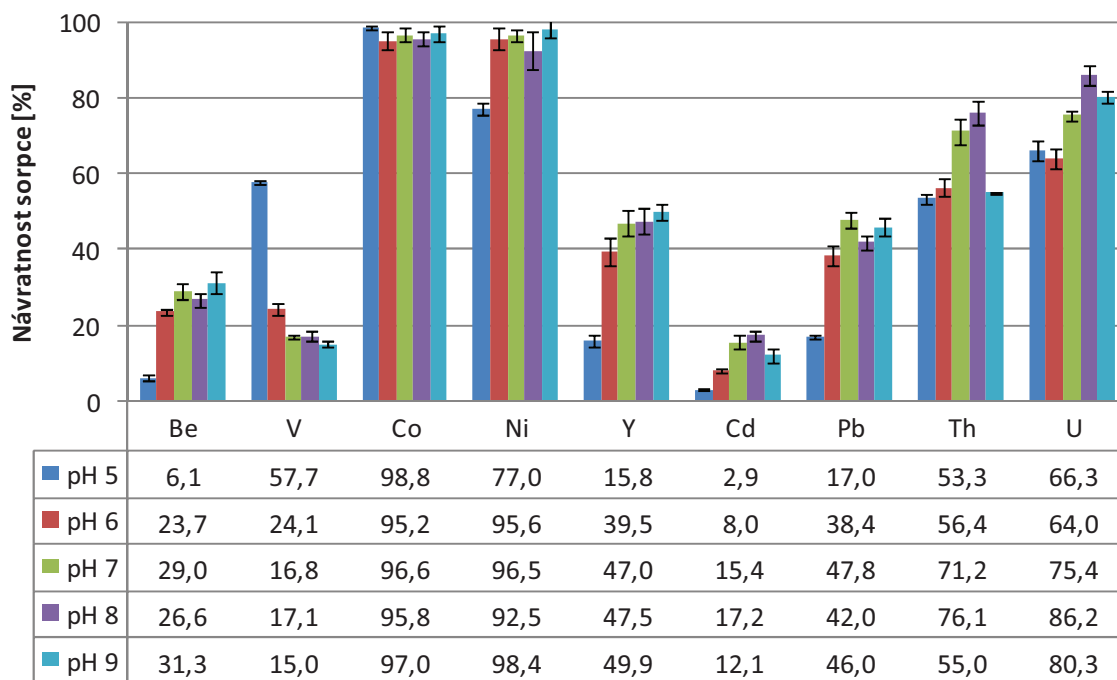
Nejvyšších návratností v přítomnosti SDS v kondicionačním kroku při pH 5 bylo dosaženo pro ⁹Be 89 %, ⁵⁹Co 82 %, ¹¹¹Cd 83 % (stejně návratnosti bylo dosaženo i pro sorpci bez přítomnosti tenzidu při pH 9) a ²⁰⁸Pb 78 %. V přítomnosti téhož tenzidu, avšak při pH 9 bylo dosaženo nejvyšší návratnosti pro ⁶⁰Ni a to 106 % (podobné návratnosti byly zjištěny pro tutéž sorpci při pH 5 a to 102 % a sorpci při pH 9 bez přítomnosti tenzidu, taktéž 102 %). V přítomnosti Zephyraminu v kondicionačním kroku bylo dosaženo nejvyšších návratností pro ⁵¹V (29 % při pH 5), ⁸⁹Y (62 % při pH 9, stejná návratnost byla zjištěna i pro sorpci bez přítomnosti tenzidu při pH 5), ²³²Th (34 % při pH 9, návratnost o 2 % vyšší byla zjištěna pro sorpci bez použití tenzidu při pH 5) a ²³⁸U (77 % při pH 9).

Tabulka 43. Vliv přítomnosti tenzidu na účinnosti sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 5 nebo 9, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku Zephyraminu, SDS nebo bez tenzidu o pH 5 nebo 9; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ ALS při pH 5 nebo 9; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl.

	pH 5			pH 9		
	SDS	Zephyramin	bez tenzidu	SDS	Zephyramin	bez tenzidu
⁹ Be	89,2±5,4	7,8±0,6	18,3±2,4	55,5±4,0	30,8±3,1	48,0±4,0
⁵¹ V	6,2±0,8	28,5±1,8	10,7±0,5	3,4±1,2	10,7±1,5	5,6±0,5
⁵⁹ Co	81,9±4,7	3,4±0,3	17,0±2,1	76,2±5,0	20,7±1,8	72,8±2,9
⁶⁰ Ni	102,0±5,0	14,4±1,2	32,5±2,4	106,0±2,0	41,1±2,6	101,7±2,5
⁸⁹ Y	55,0±3,4	44,5±1,0	61,8±0,9	45,4±3,1	62,2±2,6	43,4±2,9
¹¹¹ Cd	83,1±4,8	3,8±1,4	21,8±3,0	79,7±4,0	23,8±3,0	82,9±4,4
²⁰⁸ Pb	78,1±5,3	20,5±2,5	73,8±1,5	52,8±6,0	50,9±3,3	46,9±8,9
²³² Th	33,8±1,6	31,9±1,4	36,0±1,8	20,0±5,1	33,7±3,0	23,6±1,4
²³⁸ U	56,8±3,0	61,4±3,7	61,8±0,5	29,5±2,0	76,8±3,6	30,7±3,0

30.4.4. Vliv 4-(2-pyridylazo)resorcinolu (PAR)

Obrázek č. 84 zobrazuje vliv organického činidla PAR na účinnost sorpce v přítomnosti Zephyraminu. Nárůst návratnosti sorpce se zvyšující se hodnotou pH byl zaznamenán pro ^9Be , ^{89}Y , ^{208}Pb a ^{238}U . Naopak u ^{51}V dochází se zvyšující se hodnotou pH k poklesu návratnosti sorpce. Pro ^{111}Cd a ^{232}Th je dosaženo nejvyšších návratností při hodnotách pH 7 a 8. U ^{59}Co a ^{60}Ni se návratnosti v celé testované škále pH pohybují kolem 95 až 99 % (s výjimkou pH 5 u ^{60}Ni , kde je návratnost pouze 77 %).



Obr. č. 84: Vliv hodnoty pH v přítomnosti PAR. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s nastavenou hodnotou pH, 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku Zephyraminu při daném pH; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ PAR v 50 ml při zvoleném pH; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

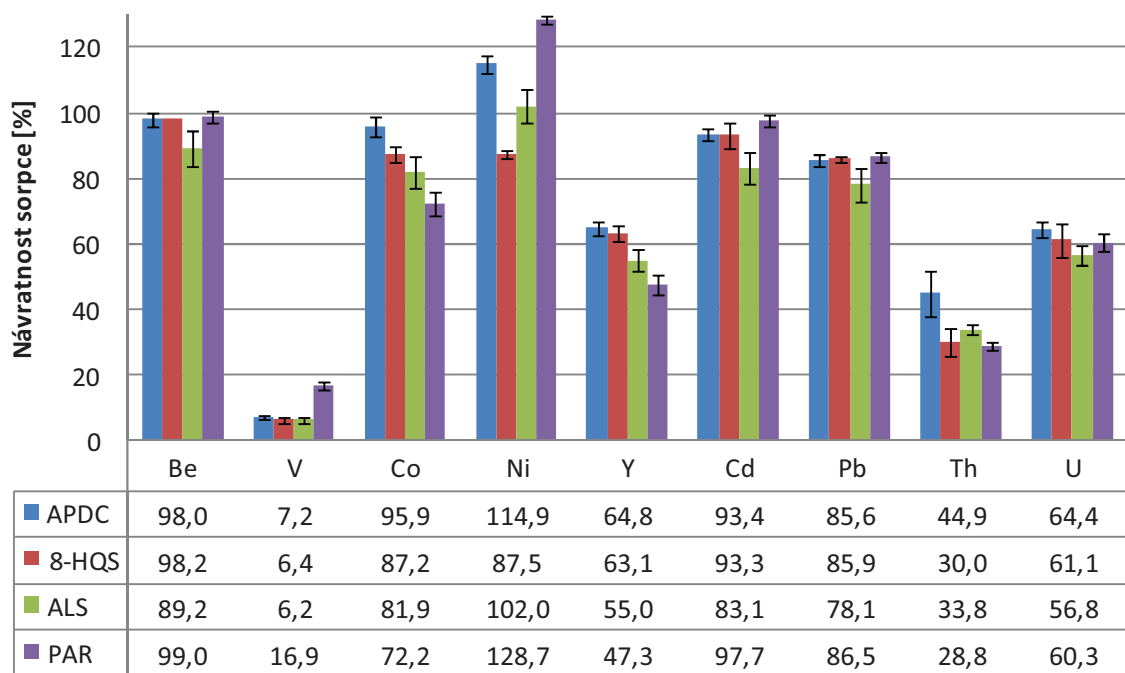
Nejvyšších návratností sorpcí v přítomnosti SDS při hodnotě pH 5 bylo dosaženo u následujících analytů: ^9Be 99 %, ^{60}Ni 129 % (v tomto případě došlo pravděpodobně ke kontaminaci vzorku, bez přítomnosti tenzidu při pH 5 byla návratnost sorpce 100 %), ^{111}Cd 98 % a ^{208}Pb 87 %. Naproti tomu v přítomnosti Zephyraminu bylo dosaženo nejvyšších návratností sorpce pro následující analyty: ^{51}V 58 % (pH 5), ^{59}Co 97-99 % (při obou testovaných hodnotách pH), ^{60}Ni 98 % (pH 9), ^{232}Th 55 % (pH 9, téměř totožné návratnosti 53 % bylo dosaženo taktéž v přítomnosti Zephyraminu, ale při pH 5) a ^{238}U 80 %. Nejvyšší návratnosti pro ^{89}Y bylo dosaženo sorpcí bez přítomnosti tenzidu při pH 5 a to 56 %, podobné návratnosti 50 % bylo dosaženo i pro sorpci v přítomnosti Zephyraminu při pH 9.

Tabulka 44. Vliv přítomnosti tenzidu na účinnosti sorpce analytů. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 5 nebo 9, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku Zephyraminu, SDS nebo bez tenzidu o pH 5 nebo 9; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ PAR při pH 5 nebo 9; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl.

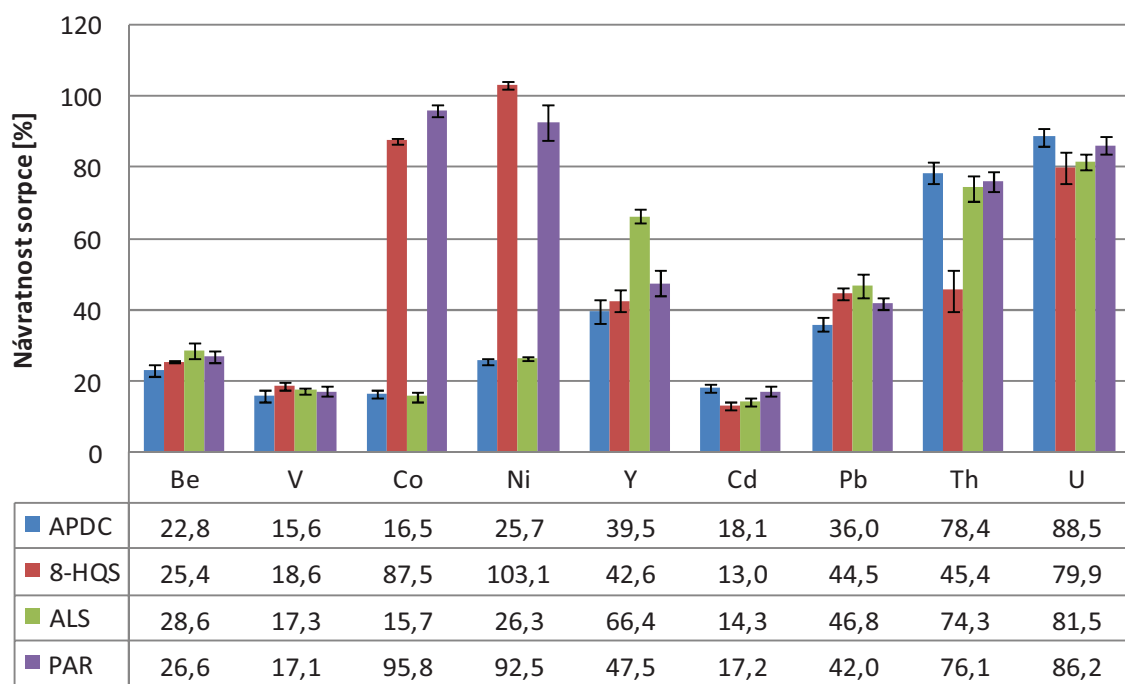
	pH 5			pH 9		
	SDS	Zephyramin	bez tenzidu	SDS	Zephyramin	bez tenzidu
⁹ Be	99,0±2,0	6,1±0,9	14,8±2,1	65,7±6,8	31,3±2,9	54,9±3,6
⁵¹ V	16,9±1,3	57,7±0,4	16,7±1,0	3,4±0,3	15,0±0,9	3,5±0,4
⁵⁹ Co	72,2±3,4	98,8±0,6	44,3±1,8	5,3±0,5	97,0±2,1	7,8±0,4
⁶⁰ Ni	128,7±1,2	77,0±1,7	99,6±1,3	50,6±1,3	98,4±2,4	58,1±1,5
⁸⁹ Y	47,3±3,0	15,8±1,5	56,1±2,4	47,3±3,0	49,9±2,2	36,5±3,6
¹¹¹ Cd	97,7±1,9	2,9±0,3	16,2±1,9	86,9±0,6	12,1±1,8	70,3±3,6
²⁰⁸ Pb	86,5±1,4	17,0±0,5	60,7±4,4	65,1±3,2	46,0±2,2	43,7±3,2
²³² Th	28,8±1,4	53,3±1,5	35,4±2,1	17,7±0,5	55,0±0,4	11,9±0,8
²³⁸ U	60,3±2,6	66,3±2,7	57,6±2,7	47,5±3,5	80,3±1,7	55,8±3,8

30.4.5. Souhrn vlivu organických činidel

Na obrázcích č. 85 a 86 jsou porovnány návratnosti v přítomnosti různých činidel při hodnotách pH 5 a 8. Z obr. č. 85, kde byly sorpce provedeny při hodnotě pH 5 lze vyčíst, že nejvyšších návratností pro většinu sledovaných analytů je dosaženo při použití organického činidla APDC (⁹Be, ⁵⁹Co, ⁸⁹Y, ²⁰⁸Pb, ²³²Th a ²³⁸U). Při pH 8 je dosaženo výrazně vyšších sorpcí pro ⁵⁹Co a ⁶⁰Ni v přítomnosti organických činidel 8-HQS a PAR, v případě použití činidla PAR bylo dosaženo i velice dobrých výsledků pro většinu analytů včetně ²³²Th a ²³⁸U. U ⁸⁹Y se při pH 8 nejlépe jeví organické činidlo ALS, které ale v ostatních případech není tak účinné, proto bylo jeho použití vyloučeno. Na základě všech výsledků byly zvoleny dvě možné varianty optimálního sorpčního procesu, opět se analyty rozdělily do dvou skupin podle pH probíhající sorpce. Dalším důležitým aspektem byla vhodně zvolená kombinace organického činidla a tenzidu. Proto bylo nadále u sorpcí s nastavenou hodnotou pH 5 zvoleno organické činidlo APDC, u sorpcí jejichž hodnota pH byla 8, bylo vždy použito organické činidlo PAR, a to v pětinašobném hmotnostním nadbytku (900 µg·l⁻¹).



Obr. č. 85: Vliv organických činidel na účinnost sorpce analytů, na sorbentu XAD-7. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s pH 5, poté 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu SDS při pH 6; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ organického činidla v 50 ml při pH 5; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu v poměru 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.



Obr. č. 86: Vliv organických činidel na účinnost sorpce analytů, na sorbentu XAD-7. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s pH 8, poté 10 ml $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztoku tenzidu Zephyraminu při pH 8; Sorpce: $20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ standardu a $900 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ organického činidla v 50 ml při pH 8; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu v poměru 1:1 v prostředí $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

30.5. Optimální podmínky sorpce analytů na sorbentu XAD-7

Po optimalizaci všech parametrů sorpce (vliv pH, tenzidu, eluční směsi a organických činidel) mohly být sestaveny optimální podmínky pro sorpci sledovaných analytů na nepolárním sorbentu typu XAD-7. Nejvhodnější postup pro kondicionaci je 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody upravené na příslušné pH (5 nebo 8), 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku tenzidu SDS o hodnotě pH 5 nebo 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku tenzidu Zephyraminu o hodnotě pH 8. Pro samotnou sorpci analytů je optimální roztok o celkovém objemu 50 ml s pětinasobným hmotnostním nadbytkem organického činidla APDC 900 µg·l⁻¹ při pH 5 nebo 900 µg·l⁻¹ organického činidla PAR při pH 8. Následně byla kolonka se sorbentem vždy propláchnuta 20 ml destilované vody. Zachycené analyty byly eluovány směsí ethanolu a acetonu v poměru 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl. Eluát byl před samotným měřením odpařen na teflonových miskách pod infračervenými lampami na zbytkový objem 1-2 ml, který byl poté kvantitativně převeden do odměrné baňky a doplněn na konečný objem 10 ml destilovanou vodou.

31. Aplikace sorpčního postupu na reálné podmínky

31.1. Aplikace sorpčního postupu s využitím XAD-7

31.1.1. Vliv matričních prvků na účinnost sorpce

Pro testování vlivu matričních prvků ve vodách na sorpci v přítomnosti organického činidla APDC a tenzidu SDS (pH 5) nebo v přítomnosti organického činidla PAR a tenzidu Zephyraminu (pH 8), které byly zvoleny pro optimální postup sorpce na sorbentu XAD-7. Byly vybrány stejné matriční prvky ve stejných koncentračních hladinách jako u předcházejících sorbentů (strana č. 105).

Nejvýznamnější negativní vliv matričních prvků je zaznamenán pro ⁹Be, kde dochází k výraznému poklesu návratnosti sorpce již v nejnižších testovaných koncentracích matričních prvků, kde v průměru dochází k poklesu přibližně o 25 %, u Ca²⁺ a Mg²⁺ je situace ještě horší, zde je zaznamenán pokles až o 90 %. U ⁵¹V se návratnost za optimálních podmínek pohybuje pouze kolem 17 %, proto nemá smysl vliv matričních prvků nějakým způsobem komentovat. V případě ⁵⁹Co nemají matriční prvky téměř žádný negativní efekt, sorpce se stabilně pohybuje kolem 90 % ve všech případech (pokles maximálně do 10 %), s výjimkou Al³⁺ 100 mg·l⁻¹ a Fe³⁺ 1 mg·l⁻¹, kde návratnost klesla o 15-20 %. V případě ⁶⁰Ni jsou pro většinu matričních prvků zaznamenány mírné změny v návratnosti sorpce a to v rozmezí 10 %, kromě 10 mg·l⁻¹ Fe³⁺ u něhož došlo k poklesu o 43 %, výrazný pokles byl zjištěn již pro nejnižší testovanou koncentraci Ca²⁺ (pokles o 34 %) a 100 mg·l⁻¹ Mg²⁺ (pokles o 51 %). U ⁸⁹Y se návratnosti nemění v přítomnosti jakékoliv koncentrace Na⁺ a K⁺, v případě nejvyšších koncentrací Ca²⁺ a Mg²⁺ dochází k poklesu návratnosti o 25 %, u nižších koncentrací Al³⁺ a Fe³⁺ dochází naopak ke zvýšení návratnosti a to až o 20 %, ta se však s dalším zvyšováním koncentrace interferentu opět snižuje. U ¹¹¹Cd a ²⁰⁸Pb je situace velice podobná ⁶⁰Ni, u nejnižších koncentrací Al³⁺ a Fe³⁺ nedochází k téměř žádnému poklesu návratnosti sorpce. K žádnému poklesu nedochází ani v nejvyšších testovaných koncentracích Na⁺ a K⁺ (kolísání v rozmezí maximálně 10 %). Naopak je tomu v případě Ca²⁺ a Mg²⁺, kde dochází již při nejnižších testovaných koncentracích k zamezení sorpce

analytů, pokles až o 75-85 % u ^{111}Cd , v případě ^{208}Pb je pokles mírnější o 25-35 %. U ^{232}Th dochází k výraznému poklesu v přítomnosti $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Al}^{3+}$, a to o 30 %. v přítomnosti ostatních matričních prvků se nejčastěji návratnost ^{232}Th pohybuje kolem 60 %, což je o 20 % méně než návratnost sorpce za optimálních podmínek. Návratnost ^{238}U se ve většině případů vlivu matričních prvků pohybuje v rozmezí 65-80 %, přičemž návratnost za optimálních podmínek činí 86 %.

Tabulka 45. Vliv matričních prvků na návratnosti sorpcí sledovaných analytů na XAD-7. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 5 nebo 8, 10 ml $5\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku SDS (pH 5) nebo Zephyraminu o pH 8; Sorpce: $20 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ standardu a $900 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ APDC pH 5 nebo $900 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ PAR pH 8 a příslušná koncentrace daného matričního prvku v 50 ml s upraveným pH 5 nebo 8; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ HCl}$.

	c [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	^9Be 5	^{51}V 8	^{59}Co 8	^{60}Ni 8	^{89}Y 5	^{111}Cd 5	^{208}Pb 5	^{232}Th 8	^{238}U 8
Al^{3+}	1	77±3	14±1	92±1	102±2	89±3	78±2	89±2	42±3	79±3
	10	7±1	22±2	90±1	98±1	24±1	4±1	14±1	27±1	52±3
	100	4±1	49±3	84±1	94±2	6±1	2±1	9±1	47±4	27±4
Fe^{3+}	1	90±1	76±1	70±3	95±2	83±3	90±1	85±2	71±2	89±2
	10	76±1	83±6	64±2	50±1	72±1	83±1	46±3	47±1	79±1
Mg^{2+}	10	15±1	13±1	95±2	85±5	63±1	19±1	60±1	63±2	76±3
	100	4±1	8±1	86±1	42±4	64±3	4±1	37±3	57±2	78±3
	500	2±1	6±1	84±1	33±3	37±2	1±1	21±4	60±2	51±2
K^{+}	100	76±2	12±1	97±1	103±4	64±1	94±2	98±1	56±2	73±3
	500	25±1	8±1	98±1	108±1	63±2	95±3	105±1	52±1	74±2
	1000	12±1	7±1	97±1	102±1	72±3	96±2	117±2	60±2	72±1
Na^{+}	100	65±3	9±1	97±1	110±7	59±1	94±1	97±1	41±1	67±4
	500	17±1	7±1	95±2	107±5	69±2	94±1	97±3	69±3	67±1
	1000	8±1	6±1	93±1	104±6	67±3	93±1	96±2	71±5	68±3
Ca^{2+}	100	6±1	10±1	94±1	59±1	79±2	8±1	52±1	56±3	94±1
	500	2±1	6±1	90±2	51±3	56±2	3±1	30±2	58±2	39±2
	1000	2±1	12±1	90±1	70±3	41±1	2±1	22±1	48±1	14±1

* Pozn. Čísla uvedená za jednotlivými analyty 5 a 9 značí pH testované sorpce.

V tabulce č. 46 je uveden stručný přehled vlivu přítomnosti aniontů na návratnosti analytů. Lze konstatovat, že nižší testovaná koncentrace síranů má negativní efekt hlavně na ^{89}Y a ^{232}Th , kde došlo k poklesu návratnosti až o 20 %, při vyšší testované koncentraci síranů se negativní efekt projevil už u všech sledovaných analytů s výjimkou ^{59}Co a ^{238}U .

Při koncentraci chloridů $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ se také projevil negativní efekt u ^9Be , ^{60}Ni , ^{232}Th a ^{238}U , pokles návratnosti se pohyboval v rozmezí 10-20 %. Amonné ionty neměly v testované koncentraci žádný efekt na žádný sledovaný analyt. Hydrogenuhličitany naopak u některých analytů návratnost i nepatrně zvýšily např. ^{60}Ni a ^{238}U , výrazný pokles v případě hydrogenuhličitany je zaznamenán pouze pro ^9Be a to o 30 %.

Tabulka 46. Vliv aniontů na návratnosti sorpcí sledovaných analytů na XAD-7. Kondicionace: 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody o pH 5 nebo 8, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ roztoku SDS (pH 5) nebo Zephyraminu o pH 8; Sorpce: 20 µg·l⁻¹ standardu a 900 µg·l⁻¹ APDC pH 5 nebo 900 µg·l⁻¹ PAR pH 8 a příslušná koncentrace daného matričního prvku v 50 ml s upraveným pH 5 nebo 8; Eluce: 10 ml roztoku acetonu a ethanolu 1:1 v prostředí 1 mol·l⁻¹ HCl.

anion	mg·l ⁻¹	⁹ Be 5	⁵¹ V 8	⁵⁹ Co 8	⁶⁰ Ni 8	⁸⁹ Y 5	¹¹¹ Cd 5	²⁰⁸ Pb 5	²³² Th 8	²³⁸ U 8
SO ₄ ²⁻	10	91±2	11±1	95±1	81±1	44±4	94±2	80±1	48±2	85±2
	100	62±1	7±1	92±2	71±2	74±2	71±1	75±1	24±2	82±3
PO ₄ ³⁻	1	96±3	16±1	96±2	65±4	69±2	97±2	84±4	63±2	88±3
Cl ⁻	50	86±2	14±1	92±2	77±5	65±2	91±1	79±2	47±4	76±2
NH ₄ ⁺	10	90±1	17±1	92±1	101±2	67±2	91±2	79±4	50±1	81±1
HCO ₃ ⁻	100	91±2	14±1	101±1	82±2	74±2	97±2	92±2	62±3	76±2
	250	68±2	14±1	103±1	97±4	76±2	98±2	94±2	64±1	85±2

* Pozn. Čísla uvedená za jednotlivými analyty 5 a 9 značí pH testované sorpce.

31.1.2. Aplikace stanovení sledovaných analytů na vybrané vzorky reálných vod

Pro studium prekoncentrace sledovaných analytů v reálných vzorcích vod na sorbentu XAD-7 byly využity předchozí získané poznatky na sorbentech Silikagelu-C18 a Strata SDB-L. Jednalo se o totožné vzorky vod, které byly podrobně popsány při sorpci sledovaných analytů na Silikagelu-C18 (strana č. 107).

Stanovené obsahy makroprvků (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ a Fe³⁺) jsou uvedeny v tabulce č. 28 (strana č. 108). Všechny vzorky vod byly okyseleny pomocí kyseliny dusičné na koncentraci 0,5%.

V následující tabulce č. 47 jsou uvedeny výsledky návratnosti pro sledované analyty v reálných vzorcích vod. Sorpce byly provedeny na středně polárním sorbentu XAD-7. Vedle každého analytu je v tabulce uvedeno vždy pH při níž byla sorpce provedena. Následuje návratnost sorpce za optimálních podmínek aplikovaných na destilovanou vodu, jelikož u některých analytů nebylo přes veškeré snahy dosaženo kvantitativní sorpce, jsou zde uvedeny maximální dosažené hodnoty optimálního sorpčního postupu na sorbentu XAD-7. Následuje sloupec s koncentracemi analytů zjištěnými přímou analýzou vzorků vod pouze po jejich okyselení kyselinou dusičnou. Hodnoty některých analytů byly pod mezí detekce, což vedlo k závěru, že by bylo vhodné k testovaným vzorkům vod přidat známou koncentraci sledovaných analytů, aby bylo možné prekoncentrací stanovit všechny cílové analyty. Bylo tedy přikročeno k přidavku standardu ke všem testovaným vzorkům vod o koncentraci 20 µg·l⁻¹ roztoku standardu. Naměřené koncentrace vzorků s přidavkem standardu podrobených prekoncentračnímu postupu jsou uvedeny v dalším sloupci. Jako poslední údaj je vypočtená návratnost sledovaných analytů v naspikovaných vzorcích vod, dále jsou pak tučným písmem zvýrazněny návratnosti, které jsou v dobré shodě se sorpcemi provedenými v destilované vodě.

Sorpční postup na sorbentu XAD-7 byl proveden následujícím způsobem: kondicionace byla provedena 10 ml ethanolu, 10 ml destilované vody s upravenou hodnotou pH 5 nebo 8 (uvedeno vždy vedle analytu), 10 ml roztoku tenzidu o koncentraci $5 \cdot 10^{-4}$ mol·l⁻¹ s taktéž upravenou hodnotou pH 5 (SDS) nebo 8 (Zephyramin). Pro samotnou sorpci byl k 50 ml

roztoku vzorku vody s přidavkem standardu $20 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (každého sledovaného analytu) přidán 5-ti násobný hmotnostní nadbytek APDC ($900 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ při pH 5) nebo 5-ti násobný hmotnostní nadbytek PAR ($900 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ při pH 8). Eluce byla provedena směsí ethanolu a acetonu v poměru 1:1 v prostředí $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl.

Na základě výsledků uvedených v tabulce č. 56 lze říci, že nejspolehlivěji je aplikovaný prekoncentrační postup účinný na ^{59}Co , u kterého je dosaženo návratností 89-97 % ve všech pěti testovaných vzorcích vod. Ve třech vzorcích z pěti (Pleso, Retenční nádrž a Turonská zvodeň) lze bez problému stanovit ^{208}Pb a to v návratnostech 90-91 %, přičemž návratnost v destilované vodě se pohybuje kolem 86 %. Obdobná je situace pro ^{111}Cd , které lze stanovit pouze ve dvou vzorcích Plesa a Retenční nádrže s návratností sorpce 92-96 % (hodnota optimálního sorpčního procesu pro porovnání je 96 %). V těchto vzorcích lze spolehlivě stanovit i ^{238}U , kde bylo dosaženo návratnosti v obou případech 88 %, což odpovídá optimálnímu procesu u něhož návratnost sorpce byla 86 %. V nejčistším testovaném vzorku Plesa bylo možné ještě stanovit ^{60}Ni , jehož návratnost byla 90 % (optimální proces 93 %) a ^{89}Y , jehož návratnost byla 72 % (za optimálních podmínek 65 %). Ostatní analyty nebylo možné ve vzorcích stanovit, vlivem již vysokého obsahu matričních prvků, které zabránily prekoncentraci sledovaných analytů.

Tabulka 47: Přehled obsahu sledovaných analytů a jejich návratnosti v reálných vzorcích vod.

Návratnost optimálního postupu		Pleso			Vodovodní voda		
		Přímá analýza	Spike 20 µg·l ⁻¹	Návratnost	Přímá analýza	Spike 20 µg·l ⁻¹	Návratnost
⁹ Be 5	98 ± 2	>LOD	3,3±0,1	17	>LOD	0,4±0,1	2
⁵¹ V 8	17 ± 1	0,14±0,01	2,9±0,2	14	0,09±0,01	1,8±0,1	9
⁵⁹ Co 8	96 ± 2	0,12±0,02	19,2±0,1	93	0,08±0,02	18,6±0,4	91
⁶⁰ Ni 8	93 ± 5	>LOD	17,9±0,2	90	0,36±0,01	10,2±0,7	47
⁸⁹ Y 5	65 ± 2	>LOD	14,3±0,3	72	>LOD	8,1±0,8	41
¹¹¹ Cd 5	93 ± 2	0,14±0,03	19,0±0,5	92	0,05±0,01	0,7±0,1	3
²⁰⁸ Pb 5	86 ± 2	>LOD	18,0±0,2	90	>LOD	8,0±0,5	40
²³² Th 8	76 ± 3	>LOD	9,2±0,1	46	>LOD	2,0±0,3	10
²³⁸ U 8	86 ± 3	0,09±0,01	17,9±0,3	88	0,31±0,01	1,5±0,1	7

Návratnost optimálního postupu		Ploučnice			Turonská zvodeň		
		Přímá analýza	Spike 20 µg·l ⁻¹	Návratnost	Přímá analýza	Spike 20 µg·l ⁻¹	Návratnost
⁹ Be 5	98 ± 2	>LOD	0,3±0,1	2	1,63±0,08	0,5±0,1	2
⁵¹ V 8	17 ± 1	1,83±0,01	1,4±0,1	5	0,77±0,02	1,7±0,1	7
⁵⁹ Co 8	96 ± 2	0,14±0,01	19,3±0,3	93	5,37±0,01	41,5±0,4	89
⁶⁰ Ni 8	93 ± 5	2,02±0,03	21,6±1,2	72	16,09±0,04	21,5±0,6	21
⁸⁹ Y 5	65 ± 2	0,02±0,01	3,4±0,3	17	5,77±0,01	4,8±0,6	9
¹¹¹ Cd 5	93 ± 2	>LOD	0,5±0,1	3	0,86±0,02	3,6±0,7	15
²⁰⁸ Pb 5	86 ± 2	0,05±0,01	5,7±0,7	28	0,03±0,01	18,4±0,5	91
²³² Th 8	76 ± 3	>LOD	4,9±0,1	25	>LOD	2,9±0,4	15
²³⁸ U 8	86 ± 3	3,28±0,02	1,0±0,1	3	89,30±0,50	12,1±0,2	3

Návratnost optimálního postupu		Retenční nádrž		
		Přímá analýza	Spike 20 µg·l ⁻¹	Návratnost
	%	µg·l ⁻¹		%
⁹ Be 5	98 ± 2	>LOD	9,5±0,4	48
⁵¹ V 8	17 ± 1	0,05±0,01	3,6±0,2	18
⁵⁹ Co 8	96 ± 2	0,09±0,01	19,8±0,1	97
⁶⁰ Ni 8	93 ± 5	1,17±0,02	17,5±0,4	68
⁸⁹ Y 5	65 ± 2	>LOD	5,5±0,4	28
¹¹¹ Cd 5	93 ± 2	>LOD	19,2±0,4	96
²⁰⁸ Pb 5	86 ± 2	>LOD	18,1±0,2	90
²³² Th 8	76 ± 3	>LOD	6,2±0,3	31
²³⁸ U 8	86 ± 3	>LOD	17,6±0,4	88

ZÁVĚR:

Práce byla zaměřena na prekoncentrační techniky pro stanovení analytů, měřením konkrétních izotopů: ^9Be , ^{51}V , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{89}Y , ^{111}Cd , ^{208}Pb , ^{232}Th a ^{238}U , na modifikovaných pevných sorbentech ve spojení s finálním stanovením na ICP-MS. Všechny stanovované analyty se v přírodních vodách vyskytují ve velmi nízkých koncentracích, ve kterých není možné je často změřit běžnými analytickými metodami. Proto je nezbytné provést buď prekoncentraci a nebo vzorky měřit na přístrojích s velmi nízkými detekčními limity. Takovým přístrojem je právě ICP-MS, avšak jeho použití je limitováno jednak vysokými pořizovacími a následně i provozními náklady. Pro účely zvýšení účinnosti prekoncentračního procesu byla použita různá organická činidla a tenzidy, vytvářející se sledovanými analyty komplexy případně iontové asociáty, které jsou na sorbentech zachyceny.

Vlastnímu studiu sorpce předcházela optimalizace přímého stanovení ^9Be , ^{51}V , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{89}Y , ^{111}Cd , ^{208}Pb , ^{232}Th a ^{238}U pomocí ICP-MS. V prvním kroku byly vybrány vhodné izotopy sledovaných analytů. Následně byly vybrány vhodné vnitřní standardy ($200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) pro jednotlivé analyty: ^6Li pro ^9Be , ^{45}Sc (^{51}V), ^{72}Ge (^{59}Co , ^{60}Ni , ^{89}Y), ^{103}Rh (^{111}Cd), ^{209}Bi (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{232}Th a ^{238}U). Pozornost byla dále věnována vlivu minerálních kyselin použitých v eluční směsi (HCl , HNO_3), vlivu přítomnosti tenzidů (Septonex[®]) a organických činidel (Amonium pyrrolidindithiokarbamátu, 8-hydroxy-5-sulfonové kyseliny, sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny a 4-(2-pyridylazo)resorcinolu) a vlivu matričních prvků na intenzitu signálu přístroje ICP-MS.

Pro prekoncentraci analytů byl použit polární Silikagel, dále tři modifikované Silikagely-C18, -C8 a -Fenyl. Na Silikagelu-C18 byla otestována vhodná eluční směs, která byla následně využita u všech modifikovaných Silikagelů. Pro polární Silikagel byl test elučních směsí proveden zvlášť. Další sorbenty, použité pro prekoncentraci, byly různé typy Amberlitů. Jednalo se o nepolární Amberlit XAD-16 a Strata SDB-L a středně polární Amberlit XAD-7 (pro nepolární Amberlity byl test elučních směsí proveden na sorbentu Strata SDB-L, zvlášť byl test proveden pro Amberlit XAD-7). Následně byl testován vliv kationtového (Septonex[®], Zephyramin, Ajatin), aniontového (dodecylsiran sodný) a neiontového tenzidu (Brij 35). Pokud byl tenzid přidán do sorpčního procesu, byl aplikován vždy v kondicionálním kroku.

Na základě výsledků získaných pro všechna měření byl vybrán vždy jeden zástupce a podroben dalšímu podrobnějšímu testování, konkrétně se jednalo o Silikagel-C18, Stratu SDB-L a Amberlit XAD-7. U takového sorbentu byl testován vliv matričních prvků K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , NH_4^+ a aniontů SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , HCO_3^- na účinnost sorpce. Následně byly optimalizované postupy aplikovány na reálné vzorky přírodních i průmyslových vod. Jelikož byly koncentrace vždy alespoň jednoho sledovaného analytu ve vzorcích pod mezí detekce, bylo přikročeno k přidavku standardu sledovaných analytů k reálným vzorkům vod.

Ze skupiny Silikagelů byl vybrán Silikagel-C18, u kterého bylo dosaženo nejvyšších návratností sorpce pro většinu analytů za použití organického činidla sodné soli 1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonové kyseliny. Optimální postup byl zvolen dvojí, jelikož je stanovován větší počet analytů odlišných vlastností, nebylo možné dosáhnout uspokojivé sorpce při jedné hodnotě pH pro všechny sledované analyty. Z tohoto důvodu byly použity dvě optimální hodnoty pH 6 a 8. Ty byly dále testovány a v závěru aplikovány na reálné vzorky vod. Návratnosti pro jednotlivé analyty za optimálních podmínek byly pro ^9Be 102 %

(pH 6), ^{51}V 99 % (pH 8), ^{59}Co 100 % (pH 6), ^{60}Ni 108 % (pH 6), ^{89}Y 68 % (pH 8), ^{111}Cd 96 % (pH 6), ^{208}Pb 79 % (pH 6), ^{232}Th 55 % (pH 8) a ^{238}U 80 % (pH 8).

Při aplikaci optimálního postupu na reálné vzorky vod bylo dosaženo velmi dobrých výsledků pro ^{51}V , kde bylo dosaženo u všech testovaných vzorků návratnosti v rozmezí 89-100 %, což se shoduje s 99% návratností sorpce referenčních vzorků vod (destilovaná voda s přídavkem standardu analytů). Postup může být použitelný i pro ^9Be , kde bylo u čtyř z pěti vzorků dosaženo návratnosti 89-103 %, což je v souladu s testy na laboratorně připraveném vzorku vody, kde bylo dosaženo 102 % návratnosti. Ve čtyřech z pěti vzorků je možné spolehlivě stanovit i ^{208}Pb , u kterého bylo dosaženo návratnosti sorpce v rozmezí 70-83 %, za optimálních podmínek činila návratnost pro ^{208}Pb z referenčního vzorku vody 79 %. U třech vzorků bylo možné také stanovit ^{238}U , pro který vycházela návratnost o 10 % vyšší než dosažená návratnost za optimálních podmínek z laboratorně připraveného referenčního vzorku vody, ta činila 80 %. U dvou vzorků z vysokohorského plesa a turonské zvodně bylo dosaženo i dobré shody návratnosti pro ^{89}Y 71-79 %, přičemž návratnost sorpce za optimálních podmínek byla kolem 68 %. U ostatních analytů bohužel nebylo dosaženo dobré shody návratností sorpce pro reálné a referenční vzorky vod, a to pravděpodobně z důvodu vlivu přítomnosti matričních prvků, které již při testování v laboratorně připravených vzorcích vykazovaly značný vliv na některé sledované analyty (např. ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{111}Cd).

Ze dvou testovaných nepolárních amberlitů XAD-16 a Strata SDB-L, byl na základě vyšších návratností pro sledované analyty vybrán sorbent Strata SDB-L. Návratnosti analytů byly při různých hodnotách pH různé pro velkou škálu analytů, byly tedy opět zvoleny dvojí podmínky sorpce (pH 5 a 9). Návratnosti sledovaných analytů pro sorpci za optimálních podmínek provedené v destilované vodě byly pro ^9Be 98 % (pH 5), ^{51}V 83 % (pH 9), ^{59}Co 94 % (pH 9), ^{60}Ni 96 % (pH 9), ^{89}Y 58 % (pH 5), ^{111}Cd 94 % (pH 5), ^{208}Pb 87 % (pH 5), ^{232}Th 43 % (pH 9) a ^{238}U 79 % (pH 9).

Při aplikaci optimálního postupu na reálné vzorky vod bylo dosaženo nejlepších návratností pro ^{59}Co a to ve všech testových vzorcích vod. Návratnost sorpce se pohybovala v rozmezí 96-103 %. Dále bylo dosaženo uspokojivých návratností pro některé další analyty, ale pouze v některých reálných vzorcích vod. To platí např. pro ^9Be , kde bylo dosaženo návratnosti 95-98 %, ale pouze pro vzorky z vysokohorského plesa a retenční nádrže. Pro stejné vzorky vod bylo dosaženo dobrých výsledků i pro ^{111}Cd 100-101 %, ^{208}Pb 88-93 % a ^{238}U 81 % (ve vzorku z vodovodního řádu bylo dosaženo návratnosti 92 %). Uvedené analyty bylo možné stanovit pouze v těchto dvou vzorcích vod, pravděpodobně z důvodu nízké koncentrace matričních prvků. U ostatních vzorků vod to z hlediska vyšších obsahů matričních prvků nebylo možné. Pro další sledované analyty ^{51}V , ^{60}Ni , ^{89}Y a ^{232}Th nebylo dosaženo uspokojivých výsledků ani v jednom testovaném vzorku vod a proto je tento sorpční postup v reálných podmínkách pro tyto analyty nepoužitelný.

Jako poslední sorbent, který byl podroben detailnějšímu testování, byl středně polární sorbent XAD-7. Tak jako u předešlých sorbentů byly vytvořeny dva optimální postupy sorpce pro skupinu prvků s vyššími návratnostmi při nižší hodnotě pH 5 (^9Be , ^{89}Y , ^{111}Cd a ^{208}Pb) a skupinu analytů, u nichž je dosaženo vyšších návratností při vyšší hodnotě pH 8 (^{51}V , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{232}Th a ^{238}U). Návratnosti sorpcí provedených za optimálních podmínek v destilované

vodě byly pro ^9Be 98 % (pH 5), ^{51}V 17 % (pH 8), ^{59}Co 96 % (pH 8), ^{60}Ni 93 % (pH 8), ^{89}Y 65 % (pH 5), ^{111}Cd 93 % (pH 5), ^{208}Pb 86 % (pH 5), ^{232}Th 76 % (pH 8) a ^{238}U 86 % (pH 8).

Při aplikaci optimálního postupu na reálné vzorky vod bylo dosaženo nejspolehlivějších návratností v případě ^{59}Co , u něhož se návratnosti pohybovaly v rozmezí 89-97 % a to u všech pěti testovaných vzorcích vod. Ve třech vzorcích z celkového počtu pěti vzorků lze bez problémů stanovit i ^{208}Pb a to v návratnostech 90-91 %, což je ve velmi dobré shodě se sorpcí provedenou za optimálních podmínek v laboratorně připraveném vzorku vody, kde byla návratnost 86 %. ^{111}Cd je možné stanovit pouze ve dvou vzorcích z vysokohorského plesa a retenční nádrže, s návratností sorpce 92-96 % (hodnota optimálního sorpčního procesu je 96 %). V těchto vzorcích lze spolehlivě stanovit i ^{238}U , u kterého bylo dosaženo návratnosti v obou případech 88 %, což odpovídá optimálnímu procesu u něhož návratnost sorpce byla 86 %. V nejčistším testovaném vzorku z vysokohorského plesa bylo možné ještě stanovit i ^{60}Ni , jehož návratnost byla 90 % (optimální proces 93 %) a ^{89}Y , jehož návratnost byla 72 % (za optimálních podmínek 65 %). Ostatní analyty nebylo možné ve vzorcích stanovit, vlivem již vysokého obsahu matričních prvků, které zabránily prekoncentraci sledovaných analytů.

SEZNAM LITERATURY

- [1] Camel V.: Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, **58**, 1177.
- [2] Fritz J. S.: *Analytical Solid-Phase Extraction*: WILEY-VCH, 1999. 209 s. ISBN 0-471-24667-0.
- [3] Phenomenex : *SPE Reference Manual and Users Guide*: Phenomenex, 2000. 62 s.
- [4] Phenomenex : *Solid phase extraction*: Phenomenex, 2007.
- [5] Simpson N.J.G.: *Solid phase extraction – Principles, Techniques, and Applications*: Marcel Dekker, 2000. 505 s. ISBN 0-8247-0021-X.
- [6] Bulletin 910, SUPELCO : *Guide to solid phase extraction*: Sigma-Aldrich Co, 1998. 12 s.
- [7] Izatt R.M., Bradshaw J.S., Bruening R.L.: Accomplishment of difficult chemical separations using solid phase extraction. *Pure and Applied chemistry*, 1996, **68**, 1237.
- [8] Torre M., Marina.: The state of the art of ligand-loaded complexing resin. Characteristics and applications, *Critical Reviews in analytical Chemistry*, 1994, **24**, 327.
- [9] Kantipuly C., Katragadda S., Chow A., Gesser H. D.: Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals. *Talanta*, 1990, **37**, 491.
- [10] Carson M. C.: Ion-pair solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 2000, **885**, 343.
- [11] Zougagh M., Cano pavón J. M., Garcia de Torres A.: Chelating sorbents based on silica gel and their application in atomic spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, **381**, 1103.
- [12] Soylak M., Elci L., Dogan M.: Solid phase extraction of trace metal ions with amberlite XAD resins prior to atomic absorption spectrometric analysis. *Journal of Trace and microprobe techniques*, 2001, **19**, 329.
- [13] Abollino O., Aceto M., Bruzzoniti M. C., Mentasti E., Sarzanini C.: Speciation of copper and manganese in milk by solid-phase extraction/ inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 1998, **375**, 299.
- [14] Gomez-Ariza J.L., Pozas J. A., Giraldez I., Morales E.: Use of solid phase extraction for speciation of selenium compounds in aqueous environmental samples. *Analyst*, 1999, **124**, 75.
- [15] Compano R., Granados M., Leal C., Prat M. D.: Solid-phase extraction and spectrofluorimetric determination of triphenyltin in environmental samples. *Analytica Chimica Acta*, 1993, **283**, 272.
- [16] Huck C. W., Bonn G. K.: Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 2000, **885**, 51.
- [17] Farahmand A. R., Yousefi S. R., Fumani N. S., Mirza S., Shamsipur M., Hassan J.: Preconcentration of beryllium via octadecyl silica gel microparticles doped with aluminon, and its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, 2009, **166**, 89.
- [18] Karbasi M. H., Jahanparast B., Shamsipur M., Hassan J.: Simultaneous trace multielement determination by ICP-OES after solid phase extraction with modified octadecyl silica gel. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **170**, 151.
- [19] Yamini Y., Hassan J., Mohandes R., Bahramifar N.: Preconcentration of trace amounts of beryllium in water samples on octadecyl silica cartridges modified by quinalizarine and its determination with atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 2001, **56**, 375.

- [20] Peng H. W., Kuo M. S.: Determination of Trace Amounts of Beryllium (II) in Drinking Water and of Beryllium Vapor in Air By Graphite.Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry Using Acetylacetone as a Chelating Agent. *Analytical Science*, 2000, **16**, 157.
- [21] Yousefi S. R., Shemirani F., Jamali M. R., Salavati-Niasari M.: Extraction and preconcentration of ultra trace amounts of beryllium from aqueous samples by nanomer mesoporous silica functionalized by 2,4-dihydroxybenzaldehyde prior to ICP OES determination. *Microchimica Acta*, 2010, **169**, 241.
- [22] Szczepaniak W., Szymanski A.: Sorption and preconcentration of trace of beryllium from natural waters on silica gel with immobilized morin prior to its determination by ETA-AAS method. *Chemia Analityczna*, 1996, **41**, 193.
- [23] Ekinci C., Köklü Ü.: Determination of vanadium, magnese, silver and lead by graphite fernace atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica-gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Spectrochimica acta Part B*, 2000, **55**, 1491.
- [24] Dogan C. E., Köklü Ü.: Sorption and Preconcentration of Vanadium, Chromium, Manganese and Lead on Silica Gel Modified with (3-Mercaptopropyl) Trimethoxysilane. *Instrumentation Science and Technology*, 2006, **34**, 359.
- [25] Pyrzyńska K., Wierzbicki T.: Sorption Behaviou of Vanadium on Silica Gel Modified with Tatrakis(4-carboxyphenyl)pophyrin. *Analytical Sciences*, 2005, **21**, 951.
- [26] Pyrzyńska K., Joňca Z.: Multielement preconcentration and removal of trace metals by solid-phase extraction. *Analytical Letters*, 2000, **33**, 1441.
- [27] Kasahara I., Takayama N., Yamamoto H., Sakurai K., Taguchi S.: Synthesis of silica-gel immonbilized 8-quinolinol using 1-ethoxycarbonyl-2-ethoxy-1,2-dihydroquinoline and 4-aminobenzoic acid and its application to a column preconcentration/determination of trace vanadium in water by ICP-AES. *Bunseki Kagaku*, 1996, **46**, 211.
- [28] Sato K., Suzuki M., Goto T.: Separation and preconcentration of trace vanadium in ageous solution using trioctylmathylammonium chloride-loaded silica gel. *Bunseki Kagaku*, 1997, **46**, 895.
- [29] Hirayama K., Kageyama S., Unohara N.: Mutual Separation and Preconcentration of Vanadium(V) and Vanadium(IV) in Natural Waters With Chelating Functional Group Immobilized Silica Gel Followed by Determination of Vanadium by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Analyst*, 1992, **117**, 13.
- [30] Abbasse G., Ouddane B., Fischer J. C.: Determination of trace levels of dissolved vanadium in seawater by use of synthetic complexing agents and inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, **374**, 873.
- [31] Amin A. S., Saber A. L., Mohammed T. Y.: Study on solid phase extraction and spetrophotometric determination of vanadium with 2,3-dichloro-6-(2,7-dihydroxy-1-naphthylazo)quinoxaline. *Spatrochimica Acta Part B*, 2009, **73**, 195.
- [32] Filik H., Berker K. I., Balkis N., Apak R.: Simultaneous preconcentration of vanadium(V/IV) species with palmitoyl quinolin-8-ol bonded to amberlite XAD 2 and their separate spectrophotometric determination with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol using CDTA as masking agent. *Analytica chimica Acta*, 2004, **518**, 173.
- [33] Jambor J., Javorek T.: Simultaneous sorption of chelates of elements with organic reagents on amberlit XAD-2 as a preconcentration step for the emission spectrometric

determination of the elements. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1993, **58**, 1821.

[34] Chen J. H., Kao Y. Y., Lin C. H.: Selective Separation of Vanadium from Molybdenum Using D₂EDPA-Immobilized Amberlite XAD-4 Resin. *Separation Science and Technology*, 2003, **38**, 3827.

[35] Cornejo-Ponce L., Peralta-Zamora P., Beuno M. I. M. S.: Pre-concentration of rare earths using gel loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) and determination by energy dispersive X-ray fluorescence. *Talanta*, 1997, **46**, 1371.

[36] Zhang N., Huang C., Hu B.: ICP-AES Determination of Trace Rare Earth Elements in Environmental and Food Samples by On-line Separation and Preconcentration with Acetylacetone-modified Silica Gel Using Microcolumn. *Analytical Sciences*, 2007, **23**, 997.

[37] Iglesias M., Anticó E., Salvadó V.: Separation of Yttrium and Neodymium from Nitrate Solutions by Di(2-ethylhexyl)-phosphoric Acid Impregnated on Amberlite XAD-2 Resin. *Solvent Extraction for the 21st Century, Proceedings of ISEC '99, Barcelona, Spain*, 2001, **2**, 1115.

[38] Aardaneh K., Saal D., Swarts G., Dewindt S. C.: TBP and TBP impregnated XAD-4 resin for radiochemical separation ⁸⁸Y from Sr and Al. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2008, **275**, 665.

[39] Sun X., Peng B., Ji Y., Chen J., Li D.: The solid-liquid extraction of yttrium from rare earths by solvent (ionic liquid) impregnated resin coupled with complexing method. *Separation and Purification Technology*, 2008, **63**, 61.

[40] Gok C., Seyham S., Merdivan M., Yurdakoc M.: Separation and preconcentration of La³⁺, Ce³⁺ and Y³⁺ using calix[4]resorcinarene impregnated on polymeric support. *Microchimica Acta*, 2006, **157**, 13.

[41] Tzvetkova P., Vassileva P., Nickolov R.: Modified silica gel with 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol for heavy metal ions removal. *Journal of Porous Materials*, 2010, **17**, 459.

[42] Goswami A., Singh A. J., Venkataramani B.: 8-Hydroxyquinoline anchored to silica gel via new moderate size linker: synthesis and applications as a metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination. *Talanta*, 2003, **60**, 1141.

[43] Sarkar M., Datta P. K., Das M.: Equilibrium Studies on the Optimization of Solid-Phase Extraction Using Modified Silica Gel for Removal, Recovery, and Enrichment Prior to the Determination of Some Metal Ions from Aqueous Samples of Different Origin. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002, **41**, 6745.

[44] Padilha P. d. M., Gomes L. A. d. M., Padilha C. C. F., Moreira J. C., Filho N. L. D.: Determination of metal ions in natural waters by flame-AAS after preconcentration on a 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel. *Analytical Letters*, 1999, **32**, 1807.

[45] Akl M. A. A., Kenawy I. M., Lasheen R. R.: Silica Gel Modified with N-(3-propyl)-O-phenyldiamine: Functionalization, Metal Sorption Equilibrium Studies and Application to Metal Enrichment Prior to Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Sciences*, 2005, **21**, 923.

[46] Akl M. A. A., Kenawy I. M. M., Lasheen R. R.: Organically modified silica gel and flame atomic absorption spectrometry: employment for separation and preconcentration of nine trace heavy metals for their determination in natural aqueous systems. *Microchemical Journal*, 2004, **78**, 143.

- [47] Madrakian T., Zolfigol M. A., Solgi M.: Solid-phase extraction for preconcentration of trace amounts of some metal ions in environmental samples using silica gel modified by 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **160**, 468.
- [48] El-Ashgar N. M., El-Nahhal I. M., Chehimi M. M., Babonneau F., Livage J.: Preparation of ethylenediaminetriacetic acid silica-gel immobilised ligand system and its application for trace metal analysis in aqueous samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2009, **89**, 1057.
- [49] Mikula B., Puzio B., Feist B.: Application of 1,10-phenanthroline for preconcentration of selected heavy metals on silica gel. *Microchimica Acta*, 2009, **166**, 337.
- [50] Kocjan R.: Analysis of some metal ions using silica gel modified with acid orange 7 as a sorbent. *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, 1998, **26**, 263.
- [51] Soliman E. M.: Synthesis, characterization and metal sorption studies of isatin and ninhydrin reagents immobilized on silica gel amine surface. *Analytical Letters*, 1998, **31**, 299.
- [52] Safavi A., Iranpoor N., Saghir N., Momeni S.: Glycerol-silica gel: A new solid sorbent for preconcentration and determination of traces of cobalt(II) ion. *Analytica chimica Acta*, 2006, **569**, 139.
- [53] Ye Y., Ali A., Yin X.: Cobalt determination with FI-FAAS after on-line sorbent preconcentration using 1-nitroso-2-naphthol. *Talanta*, 2002, **57**, 945.
- [54] Ma R., Adams F.: Flow injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphates as chelating agent for nickel, cobalt and manganese determination by atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 1995, **317**, 215.
- [55] Teixeira L. S. G., Costa A. C. S., Assis J. C. R., Ferreira S. L. C., Korn M.: Solid phase spectrophotometry for the determination of cobalt in pharmaceutical preparations. *Mikrochimica Acta*, 2001, **137**, 29.
- [56] Tagle M. V., Rosías M., Fernanda G.: Study of the extraction of trace metals in modified C18 with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol (TAN) in water. *Afinidad*, 2005, **65**, 217.
- [57] Lemos V. A., Silva D. G. d., Carvalho A. L. d., Santana D. d. A., Novaes G. d. S., Passos A. S. d.: Synthesis of amberlite XAD-2-PC resin for preconcentration and determination of trace elements in food samples by flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 2006, **84**, 14.
- [58] Lemos V. A., Gama E. M., Lima A. d. S.: On-line preconcentration and determination of cadmium, cobalt and nickel in food samples by flame atomic absorption spectrometry using a new functionalized resin. *Microchimica Acta*, 2006, **153**, 179.
- [59] Lemos V. A., Snatos J. S., Baliza P. X.: Synthesis of α -nitroso- β -naphthol modified amberlite XAD-2 resin and its application in on-line solid phase extraction system for cobalt preconcentration. *Separation Science and Technology*, 2004, **39**, 3317.
- [60] Tewari P., Singh A. K.: Synthesis, characterization and applications of pyrocatechol modified amberlite XAD-2 resin for preconcentration and determination ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). *Talanta*, 2000, **53**, 823.
- [61] Tewari P. K., Singh A. K.: Thiosalicylic acid-immobilized Amberlite XAD-2: metal sorption behaviour and applications in estimation of metal ions by flame atomic absorption spectrometry. *Analyst*, 2000, **125**, 2350.
- [62] Kumar M., Rathore D. P. S., Singh A. K.: Quinalizarin anchored on Amberlite XAD-2. A new matrix for solid-phase extraction of metal ions for flame absorption spectrometric determination. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2001, **370**, 377.

- [63] Guo Y., Din B., Liu Y., Chang X., Meng S., Tian M.: Preconcentration of trace metals with 2-(methylthio)aniline-functionalized XAD-2 and their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2003, **504**, 319.
- [64] Filik H.: Metal ion preconcentration with amberlite XAD-2 functionalized with 5-palmitoyl-8-hydroxyquinoline and its analytical applications. *Analytical Letters*, 2002, **35**, 881.
- [65] Liu Y., Guo Y., Meng S., Feng F., Chang X.: Determination of trace heavy metals in waters by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with 2,4-dinitrophenyldiazoaminoazobenzene on Amberlite XAD-2. *Microchimica Acta*, 2007, **157**, 209.
- [66] Liu Y., Chang X., Guo Y., Ding B., Meng S.: Solid phase extraction and preconcentration of trace heavy metal ions in natural water with 2,2'-dithiobisaniline modified Amberlite XAD-2. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2005, **23**, 725.
- [67] Tewari P. K., Singh A. K.: Amberlite XAD-2 functionalized with chromotropic acid: synthesis of a new polymer matrix and its applications in metal ion enrichment for their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Analyst*, 1999, **124**, 1847.
- [68] Islam A., Laskar A., Ahmad A.: Characterization and application of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol functionalized Amberlite XAD-4 for preconcentration of trace metal ions in real matrices. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2010, **55**, 5553.
- [69] Dolak I., Tegin I., Güzel R., Ziyadanogullari R.: Synthesis and preconcentration of Amberlite XAD-4 resin modified by dithioethylenediamine. *Asian Journal of Chemistry*, 2009, **21**, 165.
- [70] Bakhsh A. R. F., Panahi H. A., Nezhati M. N., Amrollahi M., Mahmoudi F.: Synthesis, characterization, and application of *m*-phenylenediamine-modified Amberlite XAD-4 resin for preconcentration and determination of metal ions in water samples. *Water Environmental Research*, 2009, **81**, 532.
- [71] Elci L., Soylak M., Dogan M.: Preconcentration of trace metals in river waters by the application of chelate adsorption on Amberlite XAD-4. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1992, **342**, 175.
- [72] Ghorbani A., Rabbani M., Pashaki F. A., Roozbahani A.: Preconcentration of some trace elements in natural waters as their 8-hydroxy quinoline chelates using Amberlite XAD-4 resin. *Asian Journal of Chemistry*, 2009, **21**, 3781.
- [73] Cekic S. D., Filik H., Apak R.: Use of an *o*-aminobenzoic acid-functionalized XAD-4 copolymer resin for the separation and preconcentration of heavy metal(II) ions. *Analytica Chimica Acta*, 2004, **505**, 15.
- [74] Asci B., Alpdogan G., Sungur S.: Preconcentration of some trace metal ions from drinking and tap water samples by sorption on Amberlite XAD-4 after complexation with Di-2-pyridylketone thiosemicarbazone. *Analytical Letters*, 2006, **39**, 997.
- [75] Liu Y., Guo Y., Chang X., Meng S., Yang D., Din B.: Column solid-phase extraction with 2-Acetylmercaptophenyldiazoaminoazobenzene (AMPDAA) impregnated Amberlite XAD-4 and determination of trace heavy metals in natural waters by flame atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta*, 2005, **149**, 95.
- [76] Hemasundaram A., Krishnaiah N., Naidu N. V. S., Sreedhar B.: Synthesis of 2,3-dihydroxynaphthalene-functionalized Amberlite XAD-4 resin: Applications for the separation and preconcentration of trace metal ions prior to their determination by inductively coupled

plasma atomic emission spectrometry. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 2009, **91**, 1429.

[77] Türker A. R., Baytak S.: Use of *Escherichia coli* immobilized on Amberlite XAD-4 as a solid-phase extractor for metal preconcentration and determination by atomic absorption spectrometry. *Analytical Sciences*, 2004, **20**, 329.

[78] Ince M., Kaya G., Yaman M.: Solid phase extraction and preconcentration of cobalt in mineral waters with PAR-loaded Amberlite XAD-7 and flame atomic absorption spectrometry. *Environmental Chemistry Letters*, 2010, **8**, 283.

[79] Ciftci H.: Separation and preconcentration of cobalt using a new Schiff base derivative on Amberlite XAD-7. *Clean-Soil, Air, Water*, 2010, **38**, 657.

[80] Bouariche Z., Belhamel K., Benamor M., Meziti C. Younsi K., Hassaini I.: Sorption of Co(II) onto chelating pyrocatechol violet-Amberlite XAD-16 resin. *Journal of Coordination Chemistry*, 2010, **63**, 1763.

[81] Tokalioglu S., Kartal S., Alci L.: Determination of some trace metals in waters by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on Amberlite XAD-16 resin with sodium tetraborate. *Annali di Chimica*, 2002, **92**, 1119.

[82] Soylak M., Elci L.: Preconcentration and separation of trace metal ions from sea water samples by sorption on Amberlite XAD-16 after complexation with sodium diethyldithiocarbamate. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1997, **66**, 51.

[83] Sharma R. K., Pant P.: Preconcentration and determination of trace metal ions from aqueous samples by newly developed gallic acid modified Amberlite XAD-16 chelating resin. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**, 295.

[84] Soylak M., Akkaya Y.: Separation/Preconcentration of xylenol orange metal complexes on Amberlite XAD-16 column for their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 2003, **21**, 455.

[85] Venkatesh G., Singh A. K.: 4-[(2-Hydroxyphenyl)imino]methyl-1,2-benzenediol (HIMB) anchored Amberlite XAD-16: Preparation and applications as metal extractants. *Talanta*, 2007, **71**, 282.

[86] Sharma R. K., Pant P.: Solid phase extraction and determination of metal ions in aqueous samples using quercetin modified Amberlite XAD-16 chelating polymer as metal extractant. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2009, **89**, 503.

[87] Tokahoglu S., Cetin V., Kartal S.: Amberlite XAD-1180 modified with thiosalicylic acid: A new chelating resin for separation and preconcentration of trace metal ions. *Chemia Analityczna (Warsaw, Poland)*, 2008, **53**, 263.

[88] Soylak M., Karatepe A. U.: Column preconcentration/separation and atomic absorption spectrometric determination of some heavy metals in table salt samples using Amberlite XAD-1180. *Turkish Journal of Chemistry*, 2003, **27**, 235.

[89] Bulut V. N., Gundogdu A., Duran C., Senturk H. B., Soylak M., Elci L., Tufekci M.: A multi-element solid-phase extraction method for trace metals determination in environmental samples on Amberlite XAD-2000. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **146**, 155.

[90] Gundogdu A., Duran C., Senturk H. B., Elci L., Soylak M.: Simultaneous preconcentration of trace metals in environmental samples using Amberlite XAD-2010/8-hydroxyquinoline system. *Acta Chimica Slovenica*, 2007, **54**, 308.

- [91] Zou X., Cui Y., Chang X., Zhu X., Hu Z., Yang D.: Silica gel surface modified with sulfanilamide for selective solid-phase extraction of Cu(II), Zn(II) and Ni(II). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2009, **89**, 1043.
- [92] Chang X., Luo H., Cui Y., Zhu X., Zhai Y., Hu Z., He Q.: ICP-OES determination of trace metal ions after preconcentration by 4-(8-hydroxy-5-quinolylazo)naphthalenesulfonic acid modified silica gel. *Journal of Molecular Structure*, 2008, **891**, 45.
- [93] Alan M., Kara D., Fisher A.: Preconcentration of heavy metals and matrix elimination using silica gel chemically modified with 2,3-dihydroxybenzaldehyde. *Separation Science and Technology*, 2007, **42**, 879.
- [94] Sharma R. K., Mittal S., Azami S., Adholeya A.: Surface modified silica gel for extraction of metal ions: an environmental friendly method for waste treatment. *Surface Engineering*, 2005, **21**, 232.
- [95] Sarkar M., Datta P. K., Das M.: Equilibrium sorption study for the preconcentration, removal, or recovery of nickel ion from aqueous solution on immobilized silica gel followed by AAS determination. *Atomic Spectroscopy*, 2005, **26**, 221.
- [96] Rao G. P. Ch., Sessaiah K., Rao Y. K., Wang M. C.: Solid phase extraction of Cd, Cu, and Ni from leafy vegetables and plant leaves using Amberlite XAD-2 functionalized with 2-hydroxy-acetophenone-thiosemicarbazone (HAPTSC) and determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, **54**, 2868.
- [97] Memon S. Q., Bhanger M. I., Khuhawar M. Y.: Sorption profile and thermodynamic characteristics of nitrosonaphthol functionalized sorbent for metal ion enrichment. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 2005, **70**, 1341.
- [98] Olbrych-Sleszynska E., Brajter K., Matuszewski W., Trojanowicz M.: Modification of nonionic adsorbent with Eriochrome Blue-Black R for selective nickel(II) preconcentration in conventional and flow-injection atomic-absorption spectrometry. *Talanta*, 1992, **39**, 779.
- [99] Tuzen M., Narin I., Soylak M., Elci L.: XAD-4/PAN solid phase extraction system for atomic absorption spectrometric determinations of some trace metals in environmental samples. *Analytical Letters*, 2004, **37**, 473.
- [100] Ramesh A., Mohan K. R., Sessaiah K.: Preconcentration of trace metals on Amberlite XAD-4 resin coated with dithiocarbamate and determination by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in saline matrices. *Talanta*, 2002, **57**, 243.
- [101] Uzun A., Soylak M., Elci L.: Preconcentration and separation with Amberlite XAD-4 resin; determination of Cu, Fe, Pb, Ni, Cd and Bi at trace levels in waste water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 2001, **54**, 197.
- [102] Tharanitharan V., Srinivasan K.: Studies on the adsorption of Ni(II) on to modified Amberlite XAD-7HP resin. *Indian Journal of Environmental Protection*, 2009, **29**, 294.
- [103] Prabhakaran D., Subramanian M. S.: A new chelating sorbent for metal ion extraction under high saline conditions. *Talanta*, 2003, **59**, 1227.
- [104] Ghaedi M., Karami B., Ehsani Sh. Marahel F., Soylak M.: preconcentration-separation of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} in real samples by solid phase extraction of a calix[4]resorcinarene modified Amberlite XAD-16 resin. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **172**, 802.
- [105] Lim J. H., Seol K. M., An H. S., Chung K. Ch., Lee Ch. H., Lee W.: Studies on the separation and preconcentration of metal ions by chelating resin containing (polystyrene-

divinylbenzene)-thiazolylazo phenol derivatives (II). *Analytical Science and Technology*, 1996, **9**, 364.

[106] Maheswari M. A., Subramanian M. S.: A new chelating resin for preconcentration and determination of Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), and Pb(II) by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of AOAC International*, 2003, **86**, 1218.

[107] Soylak M., Saracoglu S., Elci L., Dogan m.: Determination of trace metal ions in seawater by atomic absorption spectrometry after separation/preconcentration with calmagite on Amberlite XAD-1180. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2001, **82**, 225.

[108] Soylak M., Sracoglu S., Elci L., Dogan M.: Solid phase preconcentration and separation of copper, nickel and lead in heamodialysis concentrates and urine on Amberlite XAD-1180 resin. *Kuwait Journal of Science and Engineering*, 2003, **30**, 95.

[109] Kendüzler E., Baytak S., Yalcinkaya Ö., Türker A. R.: Application of factorial design in optimization of nickel preconcentration by solid phase extraction and its determination in water and food samples by flame atomic absorption spectrometry. *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 2007, **52**, 91.

[110] Tokman N., Akman S., Ozcan M.: Solip-phase extraction of bismuth, lead and nickel from seawater using silica gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane filled in a syringe prior to their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 2003, **59**, 201.

[111] Morosanova E., Velikorodny A., Zolotov Y.: New sorbents and indicator powders for preconcentration and determination of trace metals in liquid samples. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1998, **361**, 305.

[112] Rio-Segade S., Pérez-Cid B., Bendicho C.: Preconcentration of lead, cadmium and zinc on silica gel loaded with diethyldithiocarbamate prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1995, **351**, 798.

[113] Ince H., Akman S., Köklü Ü.: Sorption and preconcentration of copper and cadmium on silica gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1992, **342**, 560.

[114] Mahmoud M. E., Al-Saadi M. S. M.: Pre-concentration of cadmium, mercury and lead from natural water samples by silica gel functionalized purpald as a new chelating matrix for metal sorption. *Annali di Chimica*, 2005, **95**, 465.

[115] Osman M. M., Kholeif S. A., Al-Maaty N. A. A., Mahmoud M. E.: Metal sorption, solid phase extraction and preconcentration properties of two silica gel phases chemically modified with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde. *Microchimica Acta*, 2003, **143**, 25.

[116] Osman M. M., Kholeif S. A., Abou-Almaaty N. A., Mahmoud M. E.: Synthesis, characterization of silica gel phases-chemically immobilized-4-aminoantipyrene and applications in the solid phase extraction, preconcentration and potentiometric studies. *Analytical Sciences*, 2004, **20**, 847.

[117] Mahmoud M. E., Soayed A. A., Hafez O. F.: Selective solid phase extraction and preconcentration of heavy metals from seawater by physically and chemically immobilized 4-amino-3-hydroxy-2-(2-chlorobenzene)-azo-1-naphthalene sulfonic acid silica gel. *Microchimica Acta*, 2003, **143**, 65.

- [118] Liu Y., Liang P., Guo L.: Nanomer titanium dioxide immobilized on silica gel as sorbent for preconcentration of metal ions prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Talanta*, 2005, **68**, 25.
- [119] Cui Y., Chang X., Zhu X., Zou X.: Selective solid phase extraction of trace cadmium(II) and lead (II) from biological and natural water samples by ofloxacin-modified-silica gel. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2008, **88**, 857.
- [120] Liang P., Peng L.: Ionic liquid-modified silica as sorbent for preconcentration of cadmium prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry in water samples. *Talanta*, 2010, **81**, 673.
- [121] Zolfonoun E., Rouhollahi A., Semnani A.: Solid phase extraction and determination of ultra trace amounts of lead, mercury and cadmium in water samples using octadecyl silica membrane disks modified with 5,5'-dithio(2-nitrobenzoic acid) and atomic absorption spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2008, **88**, 327.
- [122] Lemos V. A., Baliza P. X.: Amberlite XAD-2 functionalized with 2-aminothiophenol as a new sorbent on-line preconcentration of cadmium and copper. *Talanta*, 2005, **67**, 564.
- [123] Lemos V. A., Bezerra M. A., Amorim F. A. C.: On-line preconcentration using a resin functionalized with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the determination of trace elements in biological samples by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **157**, 613.
- [124] Phabhakaran D., Subramanian M. S.: Selective extraction and sequential separation of actinide and transition ions using AXAD-16-BTBED polymeric sorbent. *Reactive and Functional Polymers*, 2003, **57**, 147.
- [125] Phabhakaran D., Subramanian M. S.: Synthesis, characterization and metal extractive behavior of functionalized AXAD-16 polymeric matrix using oxyacetone acetamide. *Separation Science and Technology*, 2004, **39**, 941.
- [126] Tokalioglu S., Kartal S., Elci L.: Determination of copper, cadmium, lead and bismuth in high-purity zinc metal samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration using Amberlite XAD-1180 resin. *Analytical Sciences*, 1994, **10**, 779.
- [127] Malla M. E., Alvarez M. B., Batistoni D. A.: Evaluation of sorption and desorption characteristics of cadmium, lead and zinc on Amberlite IRC-718 iminodiacetate chelating ion exchanger. *Talanta*, 2002, **57**, 277.
- [128] Kocjan R., Garbacka M.: Silica gel modified with methylthymol blue for separation and preconcentration of trace amounts of heavy metals from some salts. *Separation Science and Technology*, 1994, **29**, 799.
- [129] He Q., Chang X., Huang X., Hu Z.: Determination of trace elements in food samples by ICP-AES after preconcentration with *p*-toluensulfonylamide immobilized on silica gel and nanomer SiO₂. *Microchimica Acta*, 2008, **160**, 147.
- [130] Zhang L., Zhai Y., Chang X., He Q., Huang X., Hu Z.: Determination of trace metals in natural samples by ICP-OES after preconcentration on modified silica gel and on modified silica nanoparticles. *Microchimica Acta*, 2009, **165**, 319.
- [131] Baysal A., Kahraman M., Akman S.: The solid phase extraction of lead using silver nanoparticles – attached to silica gel prior to its determination by FAAS. *Current Analytical Chemistry*, 2009, **5**, 352.
- [132] Dogan C. E., Akcin G.: Solid phase extraction and determination of lead in water samples using silica gel homogeneously modified by thiosalicylic acid. *Analytical Letters*, 2007, **40**, 2524.

- [133] Dogan C. E., Akcin G.: Sorption and desorption of lead on 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol immobilized silica gel by flame atomic absorption spectrometry. *Instrumentation Science and Technology*, 2008, **36**, 476.
- [134] Cui Y., Chang X., Zhai Y., Zhu X., Zheng H., Lian N.: ICP-AES determination of trace elements after preconcentration with *p*-dimethylaminobenzaldehyde-modified nanomer SiO₂ from sample solution. *Microchemical Journal*, 2006, **83**, 35.
- [135] Zaporozhets O. A., Tsyukalo L. Y.: Xylenol orange adsorbed on silica surface as a solid phase reagent for lead determination using diffuse reflectance spectroscopy. *Talanta*, 2002, **58**, 861.
- [136] Matoso E., Kubota L. T., Cadore S.: Use of silica gel chemically modified with zirconium phosphate for preconcentration and determination of lead and copper by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 2003, **60**, 1105.
- [137] Fan J., Wu Ch., Xu H., Wang J., Peng Ch.: Chemically functionalized silica gel with alizarin violet and its application for selective solid-phase extraction of lead from environmental samples. *Talanta*, 2008, **74**, 1020.
- [138] Roux K. C. D. P., Maltez H. F., Carletto J. S., Martendal E., Carasek E.: Application of factorial design and doehlert matrix for determination of trace lead in environmental samples by on-line column preconcentration FAAS using silica gel chemically modified with niobium oxide. *Analytical Sciences*, 2008, **24**, 365.
- [139] Kaur A., Gupta U.: Sorption and preconcentration of lead on silica nanoparticles modified with resacetophenone. *E-Journal of Chemistry*, 2009, **6**, 633.
- [140] Javanbakht M., Rudbakari H., Sonhrabi M. R., Attaran A. M., Badiei A.: Separation, pre-concentration and determination of trace amounts of lead(II) ions in environmental samples using two functionalized nanoporous silica gel containing a dipyridyl sub-unit. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2010, **90**, 1014.
- [141] Maltez H. F., Melo I. F. C., Queiroz S. C. d. N. d., Jardim I. C. S. F., Curtis A. J., Carasek E.: A comparative study of homemade C₁₈ and commercial C₁₈ sorbents for preconcentration of lead by minicolumn solid phase extraction. *Microchimica Acta*, 2004, **144**, 17.
- [142] Lima R., Leandro K. Ch., Santelli R. E.: Lead preconcentration onto C-18 minicolumn in continuous flow and its determination in biological and vegetable samples by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 1996, **43**, 977.
- [143] Roy P. K., Rawat A. S., Rai P. K.: Synthesis, characterisation and evaluation of polydithiocarbamate resin supported on macroreticular styrene-divinylbenzene copolymer for the removal of trace and heavy metal ions. *Talanta*, 2003, **59**, 239.
- [144] Brajter K., Olbrych-Sleszynska E., Staskiewicz M.: Preconcentration and separation of metal ions by means of Amberlite XAD-2 loaded with pyrocatechol violet. *Talanta*, 1988, **35**, 68.
- [145] Saxena R., Singh A. K.: Salicylic acid functionalized polystyrene sorbent Amberlite XAD-2. Synthesis and applications as a preconcentrator in the determination of zinc(II) and lead(II) by using atomic absorption spectrometry. *Analyst*, 1995, **120**, 403.
- [146] Lemos V. A., Santos J. S., Nunes L. S.: Synthesis and application of a new functionalized resin in on-line preconcentration of lead. *Separation Science and Technology*, 2005, **40**, 1401.
- [147] Yebra M. d. C., Rodríguez L., Puig L., Moreno-Cid A.: Application of a field flow preconcentration system with a minicolumn packed with Amberlite XAD-4/1-(2-pyridylazo)-2-

naphthol and a flow injection-flame atomic absorption spectrometric system for lead determination in sea water. *Microchimica Acta*, 2002, **140**, 219.

[148] Memon S. Q., Hasany S. M., Bhanger M. I., Khuhawar M. Y.: Enrichment of Pb(II) ions using phthalic acid functionalized XAD-16 resin as a sorbent. *Journal of Colloid and Interface Sciences*, 2005, **291**, 84.

[149] Soylak M., Tuzen M., Narin I.: Solid phase extraction of iron and lead in environmental matrices on Amberlite XAD-1180/PV. *Quimica Nova*, 2006, **29**, 203.

[150] Soylak M., Saracoglu S., Elci L.: An application of sorbent extraction procedure on chromotrope 2R-coated amberlite XAD-1180 for the atomic absorption spectrometric determinations of copper, iron and lead ions in natural water samples. *Trace Elements and Electrolytes*, 2003, **20**, 160.

[151] Yousefi S. R., Ahmadi S. J., Shemirani F., Jamali M. R., Salavati-Niasari M.: Simultaneous extraction and preconcentration of uranium and thorium in aqueous samples by new modified mesoporous silica prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination. *Talanta*, 2009, **80**, 212.

[152] Hirose K.: Determination of thorium isotopes in seawaters by using preconcentration of thorium-XO complexes on XAD-2 resin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1988, **127**, 199.

[153] Karve M., Rajgor R. V.: Amberlite XAD-2 impregnated with Cyanex320 for separation of trace of thorium(IV). *Separation Science and Technology*, 2007, **42**, 2255.

[154] Dev K., Pathak R., Rao G. N.: Sorption behaviour of lanthanum(III), neodymium(III), terbium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on amberlite XAD-4 resin functionalized with bicine ligands. *Talanta*, 1999, **48**, 579.

[155] Jain V. K., Handa A., Sait S. S., Shrivastav P., Agrawal Y. K.: Pre-concentration, separation and trace determination of lanthanum(III), cerium(III), thorium(IV) and uranium(VI) on polymer supported *o*-vanillin carbazone. *Analytica Chimica Acta*, 2001, **429**, 237.

[156] Demirel N., Merdivan M., Pirinccioglu N., Hamamci C.: Thorium(IV) and uranium(VI) sorption on octacarboxymethyl-C-methylcalix[4]resorcinarene impregnated on a polymeric support. *Analytica Chimica Acta*, 2003, **485**, 213.

[157] Erdogan S., Merdivan M., Hamamci C., Akba O., Baysal A.: Polymer supported humic acid for separation and preconcentration of thorium(IV). *Analytical Letters*, 2004, **37**, 2565.

[158] Metilda P., Gladis J. M., Rao T. P.: Synthesis of malonic acid-functionalized amberlite XAD-4 and its use in solid phase extraction/preconcentrative separation of thorium(IV). *Radiochimica Acta*, 2004, **92**, 931.

[159] Prabhakaran D., Subramanian M. S.: Selective extraction of U(VI), Th(IV), and La(III) from acidic matrix solutions and environmental samples using chemically modified amberlite XAD-16 resin. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, **379**, 519.

[160] Prabhakaran D., Subramanian M. S.: A column for the selective extraction of U(VI) and Th(IV) using a new chelating sorbent. *Talanta*, 2003, **61**, 423.

[161] Maheswari M. A., Subramanian M. S.: AXAD-16-3,4-dihydroxy benzoyl methyl phosphonic acid: a selective preconcentrator for U and Th from acidic waste streams and environmental samples. *Reactive and Functional Polymers*, 2005, **62**, 105.

[162] Maheswari M. A., Subramanian M. S.: Selective enrichment of U(VI), Th(IV) and La(III) from high acidic streams using a new chelating ion-exchange polymeric matrix. *Talanta*, 2004, **64**, 202.

- [163] Lee W., Yook J. K., Lee S. E., Lee Ch. H.: Selective separation of Zr(IV) and Th(IV) by (polystyrene-divinylbenzene)-thiazolylazo chelating resins (I). *Analytical Science and Technology*, 2000, **13**, 323.
- [164] Lee W., Seol K. M., An H. S., Lee Ch. H., Lim J. H.: Studies on the separation and preconcentration of metal ions by XAD-16-[4-(2-thiazolylazo)]orcinol chelating resin. *Analytical Science and Technology*, 1997, **10**, 282.
- [165] Seyhan S., Merdivan M., Demirel N.: Use of o-phenylene dioxydiacetic acid impregnated in amberlite XAD resin for separation and preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV). *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **152**, 79.
- [166] Ghasemi J. B., Zolfonoun E.: Simultaneous spectrophotometric determination of trace amounts of uranium, thorium, and zirconium using the partial least squares method after their preconcentration by α -benzoin oxime modified Amberlite XAD-2000 resin. *Talanta*, 2010, **80**, 1191.
- [167] Hosseini M. S., Hosseini-Bandegharaei A.: Selective extraction of Th(IV) over U(VI) and other co-existing ions using eosin B – impregnated Amberlite IRA-410 resin beads. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2010, **283**, 23.
- [168] Aydin F. A., Soylak M.: Solid phase extraction and preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV) on Duolite XAD761 prior to their inductively coupled plasma mass spectrometric determination. *Talanta*, 2007, **72**, 187.
- [169] Krishna P. G., Gladis J. M., Rao K. S., Rao T. P., Naidu G. R. K.: Synthesis of xanthate functionalized silica gel and its application for the preconcentration and separation of uranium(VI) from inorganic components. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2005, **266**, 251.
- [170] Sadeghi S., Sheikhzadeh E.: Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium (VI) ions from water samples. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**, 861.
- [171] Jamali M. R., Assadi Y., Shemirani F., Hosseini M. R. M., Kozani R. R., Masteri-Farahani M., Salavati-Niasari M.: Synthesis of salicylaldehyde-modified mesoporous silica and its application as a new sorbent for separation, preconcentration and determination of uranium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2006, **579**, 68.
- [172] Sadeghi S., Mohammadzadeh D., Yamini Y.: Solid-phase extraction-spectrophotometric determination of uranium(VI) in natural waters. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, **375**, 698.
- [173] Karve M., Rajgor R. V.: Amberlite XAD-2 impregnated organophosphinic acid extractant for separation of uranium(VI) from rare earth elements. *Desalination*, 2008, **232**, 191.
- [174] Kumar M., Rathore D. P. S., Singh A. K.: Pyrogallol Immobilized Amberlite XAD-2: A Newly Designed Collector for Enrichment of Metal Ions Prior to their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Microchimica Acta*, 2001, **137**, 127.
- [175] Metilda P., Sanghamitra K., Gladis J. M., Naidu G. R. K., Rao T.: Amberlite XAD-4 functionalized with succinic acid for the solid phase extractive preconcentration and separation of uranium (VI). *Talanta*, 2005, **65**, 192.
- [176] Gladis J. M., Rao T. P.: Quinoline-8-ol-immobilized Amberlite XAD-4: Synthesis, characterization and uranyl ion uptake properties suitable for analytical applications *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, **373**, 867.

- [177] Kara D., Fisher A., Hill S. J.: Preconcentration and determination of trace elements with 2,6-diacetylpyridine functionalized Amberlite XAD-4 by flow injection and atomic spectroscopy. *Analyst*, 2005, **130**, 1518.
- [178] Singh B. N., Maiti B.: Separation and preconcentration of U(VI) on XAD-4 modified with 8-hydroxy quinoline. *Talanta*, 2006, **69**, 393.
- [179] Maheswari M. A., Subramanian M. S.: Polymer based ion-sensor for the selective recognition of UO_2^{2+} and Th^{4+} ions. *Reactive & Functional Polymers*, 2006, **66**, 1452.
- [180] Merdivan M., Duz M. Z., Hamamci C.: Sorption behaviour of uranium(VI) with N,N-dibutyl-N-benzoylthiourea Impregnated in Amberlite XAD-16. *Talanta*, 2001, **55**, 639.
- [181] ČSN ISO 8466: Kalibrace a hodnocení analytických metod a určení jejich charakteristik, Český normalizační institut 1993, Ev. č. # 01 75 7031.
- [182] IUPAC, *Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry*, Analytical Chemistry, **52**, 2242.
- [183] Gary L. Long, J.D. Winefordner: *The limit of detection is the lowest concentration level that can be determined to be statistically different from an analytical blank significant problems have been encountered in expressing these values because of the various approaches to the term statistically different*, Analytical Chemistry, 1983, **55**, 713A.
- [184] Graham: *Data Analysis for The Chemical Sciences*. VCH PUBL. INC, New York, 1993
- [185] Miller J. N., Miller J. C.: *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Pearson Education Limited, 268 s., 2005, ISBN 0-13-129192-0.
- [186] P. Pitter: *Hydrochemie*, VŠCHT, 568 s., 1999, ISBN 80-03-00525-6.

PŘÍLOHY

32. Příloha 1: TABELÁRNÍ PŘEHLED POUŽITÝCH MODIFIKAČNÍCH ČINIDEL PRO PREKONCENTRACI KOVŮ

Tabulka 48 – Prekoncentrace beryllia

	Chelatační činidlo	Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
1	Aluminon (aurintrikarboxylová kyselina)	Be	Siilkagel-C18	6,0-6,7	330	> 90 %	FAAS	Voda	[17]
2	Aluminon (aurintrikarboxylová kyselina)	Be	Siilkagel-C18	6,0-8,4	100	100 %	ICP-OES	Voda	[18]
3	Chinalizarin	Be	Siilkagel-C18	6,0-6,6	200	> 99 %	AAS	Voda, Slitiny	[19]
4	Acetylaceton	Be	Siilkagel-C18	5,5-6,5		97-101 %	ET-AAS	Voda, Vzduch	[20]
5	2,4-dihydroxybenzaldehyd	Be	Siilkagel	6,8-8,0	100	97 %	ICP-OES	Voda	[21]
6	Morin (2',3,4',5,7-pentahydroxy-flavon)	Be	Siilkagel	7,0		99 %	ET-AAS	Voda	[22]

Tabulka 49 – Prekoncentrace vanadu

	Chelatační činidlo	Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
1	Aluminon (aurintrikarboxylová kyselina)	V	Siilikagel-C18	6,0-9,0	100	91 %	ICP-OES	Voda	[18]
2	Morin (2',3,4',5,7-pentahydroxy-flavon)	V ⁴⁺	Siilikagel	5,0			ET-AAS	Voda	[22]
3	3-aminopropyltriethoxysilan	V	Siilikagel	8,0		≥ 95 %	GFAAS	Mořská voda	[23]
4	3-merkaptopropyltrimethoxysilan	V	Siilikagel	7,0		≥ 90 %	GFAAS	Mořská voda	[24]
5	Tetrakis(4-merkaptofenyl)porfyrin	V	Siilikagel	5,0-8,0	160	> 94 %	AAS	Voda	[25]
6	Trifenylporfyrin	V ⁴⁺	Siilikagel	1,0-12,0	20	100 %	ICP-OES	Bez aplikace	[26]
7	8-chinolinol	V ⁴⁺	Siilikagel	3,0-7,5	100		ICP-OES	Voda	[27]
		V ⁵⁺	Siilikagel	4,0-6,5	100		ICP-OES		
8	Trioctylmethylamonium chlorid	V	Siilikagel	6,0		99 %	GFAAS	Voda	[28]
9	Ethylendiamin, Ethylendiamintriacetát	V	Siilikagel	2,5-7	40	98 %	ICP-OES	Voda	[29]

	Chelatační činidlo		Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
10	Dithiozon	V	Silikagel-C18	4,0-6,0		50	≈ 100 %	ICP-OES	Mořská voda	[30]
	8-hydroxychinolin	V	Silikagel-C18	4,0		50	≈ 100 %	ICP-OES		
	Luminol	V	Silikagel-C18	4,0		50	≈ 100 %	ICP-OES		
11	2,3-dichloro-6-(2,7-dihydroxy-1-naftylazo)chinoxalin	V ⁵⁺	Silikagel-C18	2,8-3,7		100		UV-VIS	Slitiny, půda, vody, biologické vzorky	[31]
12	palmitoylchinolin-8-ol	V	XAD-2	3,0-6,0		150	97-100 %	UV-VIS	Mořská voda	[32]
13	8-hydroxychinolin	V	XAD-2	10,0			70±13 %	ICP-OES	Voda	[33]
	Diethyldithiokarbamat	V	XAD-2	8,0			40±8 %	ICP-OES		
14	Di(2-ethylhexyl)fosforečná kyselina	V	XAD-4	6,0			96 %			[34]

Tabulka 50 – Prekoncentrace yttria

	Chelatační činidlo		Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
1	1-(2-pyridylazo)-2-naftol	Y	Silikagel	7,5-9,5		≈100		EDXRF	Umělé vzorky a CRM	[35]
2	Acetylaceton	Y	Silikagel	6,0-8,0	23,23 mg·g ⁻¹			ICP-OES	Houby, prasečí játra	[36]
3	Aluminon (aurintrikarboxylová kyselina)	Y	Silikagel-C18	6,0-10,0		100	83 %	ICP-OES	Voda	[18]
4	Di(2-ethylhexyl)fosforečná kyselina	Y	XAD-2				85-90 %	UV-VIS		[37]
5	Tri- <i>n</i> -butylfosfát	Y	XAD-4				95 %	HPGe detektor		[38]
6	1-oktyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát	Y	XAD-7		0,573 mmol·g ⁻¹		38 %	ICP-MS		[39]
7	Oktakarboksymethyl-C-methylkalix[4]resorcinaren	Y	XAD-16	7,0	0,127 mmol·g ⁻¹	100	88-94 %	UV-VIS	Vody, horniny	[40]

Tabulka 51 – Prekoncentrace kobaltu

	Chelatační činidlo		Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
1	5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol	Co	Silikagel	5,0	0,67 mg·g ⁻¹			FAAS		[41]
2	8-hydroxychinolin	Co	Silikagel	5,0-8,0	205 μmol·g ⁻¹	250	98±3 %	FAAS	Vody, vitamínové tablety	[42]
3	Salicylaldoxim	Co	Silikagel	4,2		50		AAS	Vody, vitamínové tablety	[43]
4	5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol	Co	Silikagel	5,0	0,10 mmol·g ⁻¹		99±2 %	AAS	Vody	[44]
5	N-(3-propyl)-O-fenyldiamin	Co	Silikagel	7,0-8,0	350-450 μmol·g ⁻¹	100		FAAS	Vody, CRM	[45]
6	5-formyl-3-(1'karboxyfenylazo) salicylová kyselina	Co	Silikagel	7,0-8,0	320-430 μmol·g ⁻¹	100		FAAS	Vody	[46]
7	2,4,6-trimorfolino-1,2,5-triazin	Co	Silikagel	4,0-6,0	833 μg·g ⁻¹	100	99 %	FAAS	Vody	[47]
8	Ethylendiamintrioctová kyselina	Co	Silikagel	4,5	77,6 mg·g ⁻¹			XPS	Vody	[48]
9	1,10-fenanthrolin	Co	Silikagel	6,0-8,0		100	98±2 %	ICP-OES	CRM	[49]
10	Acid orange 7 (sodná sůl kyseliny 4-(2-hydroxy-1-naftylazo) benzensulfonové)	Co	Silikagel	9,0	12,1 μmol·g ⁻¹			AAS		[50]
11	Ninhydrin	Co	Silikagel	6,75	0,204 mmol·g ⁻¹			EDTA titrace		[51]
	Isatin	Co	Silikagel	5,30	0,204 mmol·g ⁻¹					
12	Glycerol	Co	Silikagel	3,1-8,0	250 μg·g ⁻¹	500	≈98 %	FAAS	Minerální vody	[52]
13	1-nitroso-2-naftol	Co	Silikagel-C18	3,0-5,0		17,2	98-102 %	FI-FAAS	CRM	[53]
14	Di- <i>n</i> -hexyldithiofosfáty	Co	Silikagel-C18	2,0-4,0		10		FAAS	CRM	[54]
15	1-(2-thiazolyazo)-2-naftol	Co	Silikagel-C18	6,0-7,5				ICP-OES	Farmaceutické výrobky	[55]
16	1-(2-thiazolyazo)-2-naftol	Co	Silikagel-C18	6,5		4	95 %	ICP-OES	Vody	[56]
17	8-hydroxychinolin	Co	XAD-2	10,0			68±16 %	ICP-OES	Voda	[33]
	Diethyldithiokarbamat	Co	XAD-2	8,0			79±9 %			
18	Pyrokatechol	Co	XAD-2	8,5-9,0	28,1 μmol·g ⁻¹	24		FAAS	CRM	[57]
19	Pyrokatechol	Co	XAD-2	8,0	21,5 μmol·g ⁻¹	23		FAAS	CRM	[58]
20	α-nitroso-β-naftol	Co	XAD-2	7,0-8,5			92-106 %	UV-VIS	Vody	[59]
21	Pyrokatechol	Co	XAD-2	4,0-6,5	23,0 μmol·g ⁻¹	200	97±2 %	FAAS	Vody, vitamínové tablety	[60]

	Chelatační činidlo	Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
22	Kyselina thiosalicylová	Co	XAD-2	4,0-4,5	106,9 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	180	98 $\pm$ 1 %	FAAS	Vody, vitamínové tablety [61]
23	Chinalizarin	Co	XAD-2	5,5-6,5	1,62 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	40	93 $\pm$ 3 %	FAAS	Vody, vitamínové tablety [62]
24	2-(Methylthio)anilin	Co	XAD-2	6,0-7,0	175,7 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	150	96 %	FAAS	Vody [63]
25	5-palmitoyl-8-hydroxychinolin	Co	XAD-2	4,5-8,0	26 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	50	98 $\pm$ 5 %	AAS	Vody [64]
26	2,4-dinitrofenyldiazo-aminoazobenzen	Co	XAD-2	8,0-10,0		100	96 $\pm$ 1 %	FAAS	Vody [65]
27	2,2'-Dithiobisanilin	Co	XAD-2	6,0-9,0	170 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	130	98 %	FAAS	Vody, sediment CRM [66]
28	Kyselina chromotropová	Co	XAD-2	4,0-4,5	3,84 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	150	98 $\pm$ 2 %	FAAS	Vody, vitamínové tablety [67]
29	1-(2-pyridylazo)-2-naftol	Co	XAD-4	8,0-9,2	145 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	400		FAAS	Vody, vitamínové tablety [68]
30	Kyselina rubeanová	Co	XAD-4	3,0		500	97 $\pm$ 2 %	AAS	Vody [69]
31	m-fenylendiamin	Co	XAD-4	8,5	3,89 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	10	> 98 %	FAAS	Vody [70]
32	Amonium pyrolidindithiokarbamat	Co	XAD-4	6,0		400	> 95 %	FAAS	Vody [71]
	8-Hydroxychinolin	Co	XAD-4	8,0		400	> 95 %		
33	8-Hydroxychinolin	Co	XAD-4	6,0-12,0		80	100 %	ICP-OES	Vody [72]
34	o-aminobenzoová kyselina	Co	XAD-4	4,0-6,0	0,081 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	150	98 %	FAAS	CRM [73]
35	di-2-pyridylketonthio-semikarbazon	Co	XAD-4	4,0-10,0		200	95 %	AAS	Vody [74]
36	2-Acetylmerkaptofenyl diazoaminoazobenzen	Co	XAD-4	7,0-9,0	100 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	80	95 %	FAAS	Vody [75]
37	2,3-dihydroxynaftalen	Co	XAD-4	5,0-8,0	112,3 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	10	97 $\pm$ 3 %	ICP-OES	Vody [76]
38	<i>Escherichia coli</i>	Co	XAD-4	8,0	28 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	25	99 $\pm$ 3 %	AAS	Vody, Slitiny [77]
39	4-(2-pyridylazo)resorcinol	Co	XAD-7	1,5-2,5		200	90 %	FAAS	Minerální vody [78]
40	N,N'-bis(pyridin-2-ylmethyl)benzen-1,4-diamin	Co	XAD-7	6,5-7,5		200	98 $\pm$ 2 %	FAAS	Vody [79]
41	Pyrokatecholová violet (3,3',4-trihydroxyfuchson-2-sulfonová kyselina)	Co	XAD-16	4,2-5,1	99,36 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	10	99 %	FAAS	Vody [80]
42	Tetraboritan sodný	Co	XAD-16	8,0-10,0		120	100 $\pm$ 1 %	FAAS	Vody [81]

	Chelatační činidlo		Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
43	Diethyldithiokarbamat sodný	Co	XAD-16	3,0-6,0		75	96 %	FAAS	Mořská voda	[82]
44	Kyselina galová	Co	XAD-16	6,0-7,0	281 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	286	95 $\pm$ 4 %	FAAS	Vody	[83]
45	Xylenolová oranž (tetrasodná sůl 3,3'-Bis(N,N-bis(karboxymethyl)-aminomethyl)-o-kresol-sulfonftaleinu)	Co	XAD-16	6,0-9,0		15	100 %	FAAS	Vody	[84]
46	4-[[{(2-hydroxyfenyl)imino]methyl}-1,2-benzendiol	Co	XAD-16	6,0-8,0	246 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	250	98 %	FAAS	Vody, vitamínové tablety	[85]
47	Kvercetin (3,3',4',5,6-Penta-hydroxyflavon)	Co	XAD-16	5,0-6,0	313 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	250	97 %	FAAS	Vody, vitamínové tablety	[86]
48	1,3-Dimethyl-3-aminopropan-1-ol	Co	XAD-16	7,0-7,5	0,27 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	300	99 %	FAAS	Vody, zelenina	[103]
49	calix[4]resorcinaren	Co	XAD-16	6,0	61,9 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	208	97 $\pm$ 1 %	FAAS	Vzorky životního prostředí	[104]
50	Kyselina thiosalicylová	Co	XAD-1180	8,5	248 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	18	106 $\pm$ 2 %	FAAS	Vody, CRM	[87]
51	žádné	Co	XAD-1180	8,5-10,0		20	96-100 %	FAAS	Půdy	[88]
52	Diethyldithiokarbamat	Co	XAD-2000	7,0-9,0	6,08 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	100	93 $\pm$ 2 %	FAAS	Vody, CRM	[89]
53	8-Hydroxychinolin	Co	XAD-2010	6,0-12,0		100	97 $\pm$ 2 %	FAAS	CRM	[90]

Tabulka 52 – Prekoncentrace kadmia

	Chelatační činidlo		Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
1	5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol	Cd	Silikagel	5,0	1,09 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$			FAAS		[41]
2	8-hydroxychinolin	Cd	Silikagel	4,0-7,0	92 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	150	97 $\pm$ 1 %	FAAS	Říční voda	[42]
3	5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol	Cd	Silikagel	5,0	0,35 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$		98 $\pm$ 3 %	AAS	Vody	[44]
4	N-(3-propyl)-O-fenyldiamin	Cd	Silikagel	7,0-8,0	350-450 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	100		FAAS	Vody, CRM	[45]
5	5-formyl-3-(1'karboxyfenylazo) salicylová kyselina	Cd	Silikagel	7,0-8,0	320-430 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	100		FAAS	Vody	[46]
6	2,4,6-trimorfolino-1,2,5-triazin	Cd	Silikagel	4,0-6,0	590 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	50	100 %	FAAS	Vody	[47]
7	1,10-fenanthrolin	Cd	Silikagel	6,0-8,0		100	99 $\pm$ 2 %	ICP-OES	CRM	[49]
8	Acid orange 7 (sodná sůl kyseliny 4-(2-hydroxy-1-naftylazo) benzensulfonové)	Cd	Silikagel	9,0	10,1 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$			AAS		[50]

	Chelatační činidlo	Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
9	Ninhydrin	Cd	4,00	0,204 mmol·g ⁻¹			EDTA titrace		[51]
	Isatin	Cd	4,90	0,222 mmol·g ⁻¹					
10	4-(8-Hydroxy-5-chinolyazo) naftalensulfonová kyselina	Cd	4,0-7,0	88,2 mg·g ⁻¹	50	> 95 %	ICP-OES	Vody, CRM	[92]
11	2,3-Dihydroxybenzaldehyd	Cd	6,0-7,0	0,070 mmol·g ⁻¹	6,25	95 %	FAAS	Vody, CRM	[93]
12	Tetracyklin	Cd	6,6-7,8			99 %	AAS	Vody	[94]
13	Cadion (4-nitrodiazoaminoazo-benzen)	Cd	7,4-9,0		500		FAAS	Vody, CRM	[111]
14	Diethyldithiokarbamat sodný	Cd	> 3	3,5 μmol·g ⁻¹		96 %	FAAS	Syntetické vody	[112]
15	3-aminopropyltriethoxysilan	Cd	≥ 6		40	87-95 %	FAAS	Vody	[113]
16	Purpald (4-amino-3-hydrazino-5-merkapt-1,2,4-triazol)	Cd	5,0	0,450 mmol·g ⁻¹	500	98±4 %	ICP-OES	Vody	[114]
17	2-hydroxynaftaldehyd	Cd	4,0-6,0	140 μmol·g ⁻¹		94±5 %	FAAS	Vody	[115]
18	4-Aminoantipyren (N,N-donor)	Cd	6,7	0,120 mmol·g ⁻¹		99±6 %	AAS	Pitná voda	[116]
	4-Aminoantipyren (N,O-donor)	Cd	4,0	0,220 mmol·g ⁻¹		97±4 %			
19	4-Amino-3-hydroxy-2-(2-chlorobenzen)-azo-1-naftalensulfonová kyselina	Cd	5,0-6,0	0,373 mmol·g ⁻¹	500	94±4 %	AAS	Mořská voda	[117]
20	Oxid titaničitý	Cd	8,0-9,0	2,93 mg·g ⁻¹	50	102 %	ICP-OES	Vody, CRM	[118]
21	Ofloxacin	Cd	4,0-7,0	39,17 mg·g ⁻¹	100	> 95 %	ICP-OES	Vody	[119]
22	1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfát	Cd	9,0-12,0	13,3 mg·g ⁻¹	75	95-103 %	FAAS	Vody	[120]
23	Aliquat 336 a Methylthymolová modř	Cd	9,0	6,2 μmol·g ⁻¹			Voltametrie		[128]
24	5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoová) kyselina	Cd	7,0-8,0		150	96-99 %	FAAS	Vody	[121]
25	1-(2-thiazolylozo)-2-naftol	Cd	6,5		6	99 %	ICP-OES	Vody	[56]
26	8-hydroxychinolin	Cd	10,0			65±10 %	ICP-OES	Voda	[33]
	Diethyldithiokarbamat	Cd	8,0			26±14 %	ICP-OES	Voda	[33]
27	Pyrokatechol	Cd	6,0-8,5	35,7 μmol·g ⁻¹	16		FAAS	CRM	[57]
28	Pyrokatechol	Cd	9,2	30,7 μmol·g ⁻¹	22		FAAS	CRM	[58]
29	Pyrokatechol	Cd	4,0-5,0	40,9 μmol·g ⁻¹	200	98±1 %	FAAS	Vody	[60]

	Chelatační činidlo	Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.	
30	Kyselina thiosalicylová	Cd	XAD-2	4,0-4,5	197,5 μmol·g ⁻¹	200	97±2 %	FAAS	Vody	[61]
31	Chinalizarin	Cd	XAD-2	5,5-7,0	1,70 mg·g ⁻¹	50	98±2 %	FAAS	Vody	[62]
32	2-(Methylthio)anilin	Cd	XAD-2	5,0-8,0	210,6 μmol·g ⁻¹	300	98 %	FAAS	Vody	[63]
33	5-palmitoyl-8-hydroxychinolin	Cd	XAD-2	5,5-8,0	27 μmol·g ⁻¹	50	97±4 %	AAS	Vody	[64]
34	2,4-dinitrofenyldiazo-aminoozobenzen	Cd	XAD-2	7,0-11,0		100	97±1 %	FAAS	Vody	[65]
35	2,2'-Dithiobis(2-aminofenol)	Cd	XAD-2	6,0-9,0	360 μmol·g ⁻¹	200	96 %	FAAS	Vody, sediment	[66]
36	Kyselina chromotropová	Cd	XAD-2	5,0-6,0	9,35 mg·g ⁻¹	100	98±3 %	FAAS	Vody	[67]
37	2-Hydroxy-acetofenon-3-thiosemikarbazon	Cd	XAD-2	5,0	3,7 mg·g ⁻¹			ICP-OES	Zelenina	[96]
38	2-Aminothiofenol	Cd	XAD-2	8,0-9,2	3,7 mmol·g ⁻¹	28	94-107 %	FAAS	Vody	[122]
39	Kyselina rubeanová	Cd	XAD-4	4,0		500	90±2 %	AAS	Vody	[69]
40	Amonium pyrolidindithiokarbamat	Cd	XAD-4	6,0		400	> 95 %	FAAS	Vody	[71]
	8-Hydroxychinolin	Cd	XAD-4	8,0		400	> 95 %			
41	o-aminobenzoová kyselina	Cd	XAD-4	4,0-6,0	0,084 mmol·g ⁻¹	400	100 %	FAAS	CRM	[73]
42	2-Acetylmerkaptofenyl diazoaminoazobenzen	Cd	XAD-4	7,0-10,0	180 μmol·g ⁻¹	80	102 %	FAAS	Vody	[75]
43	2,3-dihydroxynafthalen	Cd	XAD-4	6,0-8,0	87,7 μmol·g ⁻¹	10	97±3 %	ICP-OES	Vody	[76]
44	1-(2-pyridylazo)2-naftol	Cd	XAD-4	8,5-10,0		200	96±3 %	FAAS	Vody, sediment	[99]
45	Amonium pyrolidindithiokarbamat	Cd	XAD-4	4,0-7,0	9,47 mg·g ⁻¹	180	99±3 %	ICP-OES	Vody	[100]
46	Diethyldithiokarbamat	Cd	XAD-4	5,0-7,0		150	97 %	FAAS	Vody	[101]
47	3,4-Dihydroxybenzoová kyselina	Cd	XAD-4	7,0		102	92-107 %	TS-FF-AAS	Biologický CRM	[123]
48	Tetraboritan sodný	Cd	XAD-16	8,0-10,0		120	99±1 %	FAAS	Vody	[81]
49	Diethyldithiokarbamat sodný	Cd	XAD-16	3,0-6,0		75	95 %	FAAS	Mořská voda	[82]
50	Xylenolová oranž (tetrasodná sůl 3,3'-Bis(N,N-bis(karboxymethyl)-aminomethyl)-o-kresol-sulfonftaleinu)	Cd	XAD-16	7,0-8,0		15	96 %	FAAS	Vody	[84]
51	4-[[2-(hydroxyfenyl)imino]methyl]-1,2-benzendiol	Cd	XAD-16	6,0-8,0	56 μmol·g ⁻¹	150	97 %	FAAS	Vody	[85]
52	calix[4]resorcinaren	Cd	XAD-16	6,0	62,5 mg·g ⁻¹	208	97±1 %	FAAS	Vzorky životního prostředí	[104]
53	2-(2-Thiazolylozo)-p-kresol	Cd	XAD-16		0,07 mmol·g ⁻¹		90 %		Mořská voda	[105]

	Chelatační činidlo	Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
54	1,2-Difenylethanolamin	Cd	XAD-16	6,5-7,0	0,74 mmol·g ⁻¹	500	100 %	FAAS	Vody, vitamínové tablety, zelenina [106]
55	bis-(2,3,4-trihydroxybenzyl) ethylendiamin	Cd	XAD-16	6,5	0,78 mmol·g ⁻¹	450	99 %	FAAS	Vody [124]
56	oxyaceton acetamid	Cd	XAD-16	6,0-7,0	0,768 mmol·g ⁻¹	400	99 %	FAAS	Vody [125]
57	Kyselina thiosalicylová	Cd	XAD-1180	8,5	143 μmol·g ⁻¹	18	95±1 %	FAAS	Vody, CRM [87]
58	žádné	Cd	XAD-1180			40	99±10 %	FAAS	Zinkové rudy [126]
59	Diethyldithiokarbamat	Cd	XAD-2000	7,0-9,0	4,41 mg·g ⁻¹	100	96±3 %	FAAS	Vody, CRM [89]
60	8-Hydroxychinolin	Cd	XAD-2010	6,0-12,0		100	96±2 %	FAAS	CRM [90]

Tabulka 53 – Prekoncentrace niklu

	Chelatační činidlo	Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
1	5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol	Ni	Silikagel	5,0	0,76 mg·g ⁻¹		FAAS		[41]
2	8-hydroxychinolin	Ni	Silikagel	5,0-8,0	255 μmol·g ⁻¹	200	98±2 %	FAAS	Říční voda [42]
3	Salicylaldoxim	Ni	Silikagel	3,5		50		AAS	Vody [43]
4	5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol	Ni	Silikagel	5,0	0,16 mmol·g ⁻¹			AAS	Vody [44]
5	N-(3-propyl)-O-fenyldiamin	Ni	Silikagel	7,0-8,0	350-450 μmol·g ⁻¹	100		FAAS	Vody, CRM [45]
6	5-formyl-3-(1'karboxyfenylazo) salicylová kyselina	Ni	Silikagel	7,0-8,0	320-430 μmol·g ⁻¹	100		FAAS	Vody [46]
7	2,4,6-trimorfolino-1,2,5-triazin	Ni	Silikagel	4,0-6,0	670 μg·g ⁻¹	100	99 %	FAAS	Vody [47]
8	Ethylendiamintrioctová kyselina	Ni	Silikagel	4,0	89,1 mg·g ⁻¹			XPS	Vody [48]
9	1,10-fenanthrolin	Ni	Silikagel	4,0-8,0		100	100±2 %	ICP-OES	CRM [49]
10	Acid orange 7 (sodná sůl kyseliny 4-(2-hydroxy-1-naftylazo) benzensulfonové)	Ni	Silikagel	9,0	14,2 μmol·g ⁻¹			AAS	[50]
11	Ninhydrin	Ni	Silikagel	6,70	0,240 mmol·g ⁻¹				
	Isatin	Ni	Silikagel	6,70	0,241 mmol·g ⁻¹			EDTA titrace	[51]
12	Sulfanilamid	Ni	Silikagel	5,0	23,62 mg·g ⁻¹	100	98-99 %	ICP-OES	Vody [91]

	Chelatační činidlo	Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
13	4-(8-Hydroxy-5-chinolylazo) naftalensulfonová kyselina	Ni	4,0-7,0	19,90 mg·g ⁻¹	50	> 95 %	ICP-OES	Vody, CRM	[92]
14	2,3-Dihydroxybenzaldehyd	Ni	6,0-7,0	0,040 mmol·g ⁻¹	17	104 %	FAAS	Vody, CRM	[93]
15	Tetracyklin	Ni	6,8-7,8			96 %	AAS	Slitiny	[94]
16	Salicylaldehyd	Ni	3,5-7,5		40	93 %	FAAS	Slitiny	[95]
17	3-Aminopropyltriethoxysilan	Ni	≥5,0		5	95±2 %	GFAAS	Mořská voda	[110]
18	Di- <i>n</i> -hexyldithiofosfáty	Ni	2,0-4,0		10		FAAS	CRM	[54]
19	8-hydroxychinolin	Ni	10,0			74±11 %	ICP-OES	Voda	[33]
	Diethyldithiokarbamat	Ni	8,0			95±7 %			
20	Pyrokatechol	Ni	8,5-9,0	24,4 μmol·g ⁻¹	19		FAAS	CRM	[57]
21	Pyrokatechol	Ni	8,0	23,6 μmol·g ⁻¹	25		FAAS	CRM	[58]
22	Pyrokatechol	Ni	5,0-6,0	53,1 μmol·g ⁻¹	200	100±2 %	FAAS	Vody	[60]
23	Kyselina thiosalicylová	Ni	4,5-7,0	309,9 μmol·g ⁻¹	200	92±3 %	FAAS	Vody	[61]
24	2-(Methylthio)anilin	Ni	5,0-7,0	239,9 μmol·g ⁻¹	400	97 %	FAAS	Vody	[63]
25	5-palmitoyl-8-hydroxychinolin	Ni	4,5-8,0	27 μmol·g ⁻¹	50	98±5 %	AAS	Vody	[64]
26	2,2'-Dithiobis(2-merkaptoetan)	Ni	6,0-9,0	230 μmol·g ⁻¹	150	95 %	FAAS	Vody, sediment	[66]
27	Kyselina chromotropová	Ni	5,0-6,0	6,07 mg·g ⁻¹	200	95±4 %	FAAS	Vody	[67]
28	2-Hydroxy-acetofenon-3-thiosemikarbazon	Ni	5,0	4,8 mg·g ⁻¹			ICP-OES	Zelenina	[96]
29	1-nitroso-2-naftol	Ni	5,0-8,0	516±2 μmol·g ⁻¹	750	98±1 %	AAS	Voda, lidské vlasy, čaj	[97]
30	Eriochrome Blue-Black R (sodná sůl 1-(2-hydroxy-1-naftylazo)-2-naftol-4-sulfonové kyseliny)	Ni	6,5		100	97-99 %	AAS		[98]
31	1-(2-pyridylazo)-2-naftol	Ni	8,0-9,2	135 μmol·g ⁻¹	360		FAAS	Vody	[68]
32	Kyselina rubeanová	Ni	3,0		500	102±3 %	AAS	Vody	[69]
33	<i>m</i> -fenylendiamin	Ni	8,5	3,44 mmol·g ⁻¹	10	> 98 %	FAAS	Vody	[70]
34	Amonium pyrolidindithiokarbamat	Ni	6,0		400	> 95 %	FAAS	Vody	[71]
	8-Hydroxychinolin	Ni	8,0		400	> 95 %			
35	8-Hydroxychinolin	Ni	6,0-12,0		80	98 %	ICP-OES	Vody	[72]
36	o-aminobenzoová kyselina	Ni	4,0-6,0	0,115 mmol·g ⁻¹	200	100 %	FAAS	CRM	[73]
37	Di-2-pyridylketon thiosemikarbazon	Ni	4,0-10,0		200	98 %	AAS	Vody	[74]

	Chelatační činidlo	Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
38	2-Acetylmerkaptofenyl diazoaminoazobenzen	Ni	7,0-10,0	170 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	80	98 %	FAAS	Vody	[75]
39	2,3-dihydroxynaftalen	Ni	6,0-8,0	214,1 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	10	99±3 %	ICP-OES	Vody	[76]
40	1-(2-pyridylazo)2-naftol	Ni	8,5-10,0		200	95±1 %	FAAS	Vody, sediment	[99]
41	Amonium pyrolidindiokarbamat	Ni	3,0-7,0	7,21 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	130	98±3 %	ICP-OES	Vody	[100]
	Piperidin dihiokarbamat	Ni	3,0-7,0	7,46 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	120	98±3 %			
42	Diethyldiokarbamat	Ni	5,0-7,0		150	95 %	FAAS	Vody	[101]
43	Dioktysulfojantarán sodný + EDTA	Ni	4,0-7,0			96 %	AAS	Vody	[102]
44	Tetraboritan sodný	Ni	8,0-10,0		300	100±1 %	FAAS	Vody	[81]
45	Diethyldiokarbamat sodný	Ni	3,0-6,0		75	96 %	FAAS	Mořská voda	[82]
46	Kyselina galová	Ni	6,0-7,0	250 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	300	97±3 %	FAAS	Vody	[83]
47	Xylenolová oranž (tetrasodná sůl 3,3'-Bis(N,N-bis(karboxymethyl)-aminomethyl)-o-kresol-sulfonftaleinu)	Ni	7,0-8,0		15	98 %	FAAS	Vody	[84]
48	4-[[{(2-hydroxyfenyl)imino]methyl}-1,2-benzendiol	Ni	5,5-7,5	225 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	300	96 %	FAAS	Vody	[85]
49	Kvercetin (3,3',4',5,6-Penta-hydroxyflavon)	Ni	4,0-6,0	320 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	400	99 %	FAAS	Vody	[86]
50	1,3-Dimethyl-3-aminopropan-1-ol	Ni	8,0-8,5	0,55 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	300	100 %	FAAS	Vitamínové tablety, zelenina	[103]
51	calix[4]resorcinaren	Ni	6,0	61,9 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	208	100±1 %	FAAS	Různé vzorky životního prostředí	[104]
52	2-(2-Thiazolylazo)-p-kresol	Ni		0,13 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$		88 %		Mořská voda	[105]
53	1,2-Difenylethanolamin	Ni	7,0-8,0	0,80 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	600	100 %	FAAS	Vody, vitamínové tablety, zelenina	[106]
54	Kyselina thiosalicylová	Ni	8,5	305 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	15	100 %	FAAS	Vody, CRM	[87]
55	žádné	Ni	8,5-10,0		20	92-100 %	FAAS	Půdy	[88]
56	Calmagite (hydroxymethylazonaftol-sulfonová kyselina)	Ni	8,0-9,0		375	100±2 %	FAAS	Mořská voda	[107]

	Chelatační činidlo	Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
57	Calmagite (hydroxymethylazonaftol-sulfonová kyselina)	Ni XAD-1180	8,0-9,0		375	95-100 %	FAAS	Moč, koncentrát dialýzy	[108]
58	Diethyldithiokarbamat	Ni XAD-2000	7,0-9,0	3,80 mg·g ⁻¹	100	103±3 %	FAAS	Vody, CRM	[89]
59	8-Hydroxychinolin	Ni XAD-2010	6,0-12,0		100	95±2 %	FAAS	CRM	[90]
60	žádné	Ni Amberlyst 36		143 mg·g ⁻¹	100			Vody, zelenina	[109]

Tabulka 54 – Prekoncentrace olova

	Chelatační činidlo	Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
1	3-aminopropyltriethoxysilan	Pb Silikagel	8,0		40	≥ 95 %	GFAAS	Mořská voda	[23]
2	3-merkaptopropyltrimethoxysilan	Pb Silikagel	7,0		40	≥ 90 %	GFAAS	Mořská voda	[24]
3	5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol	Pb Silikagel	5,0	1,54 mg·g ⁻¹			FAAS		[41]
5	8-hydroxychinolin	Pb Silikagel	4,5-7,0	158 μmol·g ⁻¹	250	99±2 %	FAAS	Říční voda	[42]
5	5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol	Pb Silikagel	5,0	0,13 mmol·g ⁻¹		99±3 %	AAS	Vody	[44]
6	N-(3-propyl)-O-fenyldiamin	Pb Silikagel	7,0-8,0	350-450 μmol·g ⁻¹	100		FAAS	Vody, CRM	[45]
7	5-formyl-3-(1'karboxyfenylazo) salicylová kyselina	Pb Silikagel	7,0-8,0	320-430 μmol·g ⁻¹	100		FAAS	Vody	[46]
8	1,10-fenanthrolin	Pb Silikagel	6,0-8,0		100	78±2 %	ICP-OES	CRM	[49]
9	Acid orange 7 (sodná sůl kyseliny 4-(2-hydroxy-1-naftylazo) benzensulfonové)	Pb Silikagel	9,0	4,8 μmol·g ⁻¹			AAS		[50]
10	Ninhydrin	Pb Silikagel	5,40	0,148 mmol·g ⁻¹			EDTA titrace		[51]
	Isatin	Pb Silikagel	5,40	0,130 mmol·g ⁻¹					
11	2,3-Dihydroxybenzaldehyd	Pb Silikagel	6,0-7,0	0,040 mmol·g ⁻¹	25	99 %	FAAS	Vody, CRM	[93]
12	3-Aminopropyltriethoxysilan	Pb Silikagel	≥5,0		5	98±3 %	GFAAS	Mořská voda	[110]
13	Cadion (4-nitrodiazooamino-azobenzen)	Pb Silikagel	8,0-9,0		1000		FAAS	Vody, CRM	[111]
14	Diethyldithiokarbamat sodný	Pb Silikagel	> 3	95 μmol·g ⁻¹		87 %	FAAS	Syntetické vody	[112]
15	Purpald (4-amino-3-hydrazino-5-merkapt-1,2,4-triazol)	Pb Silikagel	6,0	0,090 mmol·g ⁻¹	500	96±5 %	ICP-OES	Vody	[114]

	Chelatační činidlo	Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
16	2-hydroxynaftaldehyd	Pb	5,0-6,0	60 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$		95 $\pm$ 5 %	FAAS	Vody	[115]
	2-hydroxynaftaldehyd	Pb	5,0	70 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$		93 $\pm$ 5 %			
17	4-Aminoantipyren (N,N-donor)	Pb	6,7	0,060 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$		97 $\pm$ 5 %	AAS	Pitná voda	[116]
	4-Aminoantipyren (N,O-donor)	Pb	5,0	0,090 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$		95 $\pm$ 4 %			
18	4-Amino-3-hydroxy-2-(2-chlorobenzen)-azo-1-naftalensulfonová kyselina	Pb	4,0-5,0	0,350 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	500	95 $\pm$ 5 %	AAS	Mořská voda	[117]
19	Oflaxacin	Pb	4,0-7,0	48,69 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	100	> 95 %	ICP-OES	Vody	[119]
20	Aliquat 336 a Methylthymolová modř	Pb	9,0	9,4 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$			Voltametrie		[128]
21	p-Toluensulfonfylamid	Pb	4,0-7,0	33,2 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	200	96-102 %	ICP-OES	Vzorky potravin	[129]
		Pb	4,0	19 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	200	96-102 %			
22	4-(2-aminoethylamino)-N-(2-(2-aminoethylamino)ethyl)butan amid	Pb	2,0-7,0	22,3 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	75	95-104 %	ICP-OES	Vody, CRM	[130]
		Pb	4,0-7,0	9,8 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	50				
23	Nanočástice stříbra + amonium pyrolidindithiokarbamat	Pb	$\geq 7,0$		50	98 %	FAAS	Vody, CRM	[131]
24	Kyselina thiosalicylová	Pb	6,0	64,4-69,9 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	150	94-101 %	FAAS	Vody	[132]
25	5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol	Pb	6,0	48,2-49,5 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$		93 %	FAAS		[133]
26	p-Dimethylaminobenzaldehyd	Pb	4,0-7,0	6,02 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	37,5	99-100 %	ICP-OES	Vody, CRM	[134]
27	Xylenolová oranž (tetrasodná sůl 3,3'-Bis(N,N-bis(karboxymethyl)-aminomethyl)-o-kresol-sulfonftaleinu)	Pb	4,5-5,5	1,2 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$			FAAS	Vody, potraviny	[135]
28	Fosforečnan zirkoničný	Pb	4,0-5,0	96,5 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	30	106-113 %	FAAS	Průmyslové vody	[136]

	Chelatační činidlo	Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
29	Alizarinová violet' (sodná sůl kyseliny 4-hydroxy-3-((2-hydroxy-1-naftalen-yl)azo)benzen-sulfonové)	Pb Silikagel	6,0	3,45 mg·g ⁻¹	500	99-101 %	FAAS	Vody, půdy, CRM	[137]
30	Oxid niobičný	Pb Silikagel	5,0-9,0			90-104 %	FI-FAAS	Vody	[138]
31	Resacetofenon	Pb Nanomerní Silikagel	7,0-10,0	167,27 μmol·g ⁻¹	60	96-98 %	UV-VIS	Vody	[139]
32	dipyridylové jednotky	Pb Silikagel	6,0-9,0	151 mg·g ⁻¹	300	97-103 %	ICP-OES	Vody, CRM	[140]
33	O,O-Diethyldithiofosfát	Pb Komereční Silikagel-C18			129	104±2 %	FAAS	Vody, CRM	[141]
		Pb Vyrobený Silikagel-C18			125	99±1 %.			
34	Diethyldithiokarbamat	Pb Silikagel-C18	4,6		189		FAAS	Potraviny, CRM	[142]
35	5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoová) kyselina	Pb Silikagel-C18	7,0-8,0		200	99-101 %	FAAS	Vody	[121]
36	1-(2-thiazolyazo)-2-naftol	Pb Silikagel-C18	6,5		7	92 %	ICP-OES	Vody	[56]
37	8-hydroxychinolin Diethyldithiokarbamat	Pb XAD-2	10,0			94±20 %	ICP-OES	Voda	[33]
		Pb XAD-2	8,0			94±7 %			
38	Chinalizarin	Pb XAD-2	5,5-6,5	5,28 mg·g ⁻¹	50	91±6 %	FAAS	Vody	[62]
39	5-palmitoyl-8-hydroxychinolin	Pb XAD-2	5,0-8,0	24 μmol·g ⁻¹	50	97±4 %	AAS	Vody	[64]
40	Pyrokatecholová violet' (3,3',4-trihydroxyfuchson-2-sulfonová kyselina)	Pb XAD-2	6,5-8,5		500	95-105 %	GFAAS	Vody	[144]
41	Kyselina salicylová	Pb XAD-2	4,0-6,0	461 μg·g ⁻¹	140	100±3 %	AAS	Vody	[145]
42	2-(2'-Benzothiazolyazo)-p-kresol	Pb XAD-2	7,0-7,5		19	93-107 %	FAAS	Vody	[146]
43	1-(2-pyridylazo)-2-naftol	Pb XAD-4	8,0-9,2	76 μmol·g ⁻¹	300		FAAS	Vody	[68]
44	Amonium pyrolidindithiokarbamat 8-Hydroxychinolin	Pb XAD-4	6,0		400	> 95 %	FAAS	Vody	[71]
		Pb XAD-4	8,0		400	> 95 %			
45	o-aminobenzoová kyselina	Pb XAD-4	4,0-6,0	0,060 mmol·g ⁻¹	400	103 %	FAAS	CRM	[73]
46	1-(2-pyridylazo)2-naftol	Pb XAD-4	8,5-10,0		200	95±2 %	FAAS	Vody.sediment	[99]
47	Amonium pyrolidindithiokarbamat Piperidin dithiokarbamat	Pb XAD-4	4,0-7,0	10,25 mg·g ⁻¹	160	99±3 %	ICP-OES	Vody	[100]
		Pb XAD-4	4,0-7,0	9,86 mg·g ⁻¹	150	99±3 %			

	Chelatační činidlo		Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
48	Diethyldithiokarbamát	Pb	XAD-4	5,0-7,0		150	104 %	FAAS	Vody	[101]
49	1-(2-pyridylazo)-2-naftol	Pb	XAD-4	7,8-8,3	0,96 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	12 tis	98-101 %	FAAS	Mořské vody	[147]
50	Tetraboritan sodný	Pb	XAD-16	8,0-10,0		300	98±4 %	FAAS	Vody	[81]
51	Diethyldithiokarbamát sodný	Co	XAD-16	3,0-6,0		75	96 %	FAAS	Mořská voda	[82]
52	Xylenolová oranž (tetrasodná sůl 3,3'-Bis(N,N-bis(karboxymethyl)-aminomethyl)-o-kresol-sulfonftaleinu)	Pb	XAD-16	6,0-9,0		15	97 %	FAAS	Vody	[84]
53	4-[(2-hydroxyfenyl)imino]methyl}-1,2-benzendiol	Pb	XAD-16	5,0-7,0	105 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	200	99 %	FAAS	Vody	[85]
54	1,3-Dimethyl-3-aminopropan-1-ol	Pb	XAD-16	6,0-7,0	0,23 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	500	100 %	FAAS	Vody	[103]
55	2-(2-Thiazolylazo)-p-kresol	Pb	XAD-16		0,19 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$		100 %		Mořská voda	[105]
56	1,2-Difenylethanolamin	Pb	XAD-16	6,5-7,0	0,81 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	500	100 %	FAAS	Vody, vitamínové tablety, zelenina	[106]
57	bis-(2,3,4-trihydroxybenzyl)ethylendiamin	Pb	XAD-16	6,0-6,5	1,01 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	500	100 %	FAAS	Vody	[124]
58	oxyaceton acetamid	Pb	XAD-16	5,0	0,894 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	500	100 %	FAAS	Vody	[125]
59	Kyselina ftalová	Pb	XAD-16	6,0-8,0		850	96-99 %	FAAS	Výfukové částice	[148]
60	Kyselina thiosalicylová	Pb	XAD-1180	8,5		18	94±3 %	FAAS	Vody, CRM	[87]
61	Calmagite (hydroxymethylazonaftolsulfonová kyselina)	Pb	XAD-1180	8,0-9,0		375	100±2 %	FAAS	Mořská voda	[107]
62	Calmagite (hydroxymethylazonaftolsulfonová kyselina)	Pb	XAD-1180	8,0-9,0		375	95-100 %	FAAS	Moč, koncentrát dialýzy	[108]
63	žádné	Pb	XAD-1180			40	93±10 %	FAAS	Zinkové rudy	[126]
64	Pyrokatecholová violet' (3,3',4-trihydroxyfuchson-2-sulfonová kyselina)	Pb	XAD-1180	8,0-9,0		100	> 95 %	FAAS	Vody, CRM	[149]
65	Chromotrop 2R	Pb	XAD-1180	8,0-10,0		50	96-100 %	FAAS	Vody	[150]
66	Diethyldithiokarbamát	Pb	XAD-2000	7,0-9,0	6,42 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	100	93±4 %	FAAS	Vody, CRM	[89]
67	8-Hydroxychinolin	Pb	XAD-2010	6,0-12,0		100	97±4 %	FAAS	CRM	[90]
68	žádné	Pb	IRC-718	7,5	0,096 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	10	64-101 %	FAAS	Vody	[127]
69	Dithiokarbamát	Pb	Styren-divinylbenzen	4,0-5,0	23 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	10	99 %	FAAS		[143]

Tabulka 55 – Prekoncentrace thoria

	Chelatační činidlo		Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
1	5-nitro-2-furaldehyd (fural)	Th	Silikagel	5,0-7,0	49 mg·g ⁻¹	100	98±3 %	ICP-OES	Vody, CRM	[151]
2	Aluminon (aurintrikarboxylová kyselina)	Th	Silikagel-C18	6,0-10,0		100	76 %	ICP-OES	Voda	[18]
3	Xylenolová oranž (tetrasodná sůl 3,3'-Bis(N,N-bis(karboxymethyl)-aminomethyl)-o-kresol-sulfonftaleinu)	Th	XAD-2	2,6-3,4			95-100 %	UV-VIS	Mořské vody	[152]
4	Cyanex320	Th	XAD-2	kysele	8,48 mmol·g ⁻¹	100	99±1 %	UV-VIS	Monazitové písky	[153]
5	Bicin (N,N-bis(2-hydroxyethyl)glycin)	Th	XAD-4	4,5-9,0	0,25 mmol·g ⁻¹	50		UV-VIS		[154]
6	o-vanillinsemikarbazon	Th	XAD-4	3,0-4,5	3230 µg·g ⁻¹	125	98±2 %	GFAAS	Vody	[155]
7	Oktakarboxymethyl-C-methylcalix[4]resorcinaren	Th	XAD-4	3,0-7,0	0,29 mmol·g ⁻¹	105	96-99 %	UV-VIS	Umělé vzorky	[156]
8	Humínová kyselina	Th	XAD-4	3,0-7,0	0,151 mmol·g ⁻¹		96-99 %	UV-VIS	Umělé vzorky	[157]
9	Kyselina malonová	Th	XAD-4	5,0-8,0	19,28 mg·g ⁻¹	500	100-101 %	UV-VIS	Půdy	[158]
10	2-(2-Thiazolyazo)-p-kresol	Th	XAD-16		0,55 mmol·g ⁻¹		96 %		Mořská voda	[105]
11	bis-(2,3,4-trihydroxybenzyl)ethylendiamin	Th	XAD-16	1,0-2,0	1,19 mmol·g ⁻¹	400	99 %	FAAS	Vody, monazitové písky	[124]
12	oxyaceton acetamid	Th	XAD-16	3,0-4,0	0,797 mmol·g ⁻¹	400	99 %	FAAS	Vody, monazitové písky	[125]
13	[(2-dihydroxyarsinoylfenylimino)methyl]fosforečná kyselina	Th	XAD-16	4,0-5,0	1,40 mmol·g ⁻¹	300	100 %	UV-VIS	Monazitové písky	[159]
14	(bis-3,4-dihydroxybenzyl)-p-fenylen	Th	XAD-16	7,0-7,7	0,664 mmol·g ⁻¹	350	99 %	UV-VIS	Vody	[160]
15	3-4-Dihydroxybenzoylmethyl fosforečná kyselina	Th	XAD-16	3,0-4,0	1,509 mmol·g ⁻¹	333	100 %	UV-VIS	Monazitové písky	[161]
16	N,N- dihexylkarbamoylmethyl fosforečná kyselina	Th	XAD-16	4,0	1,228 mmol·g ⁻¹	333	100 %	UV-VIS	Monazitové písky	[162]
17	4-(2-thiazolyazo)-p-kresol	Th	XAD-16	5,0-6,0			97-100 %		Umělé vzorky	[163]
18	4-(2-thiazolyazo)orcinol	Th	XAD-16	5,0	0,49 mmol·g ⁻¹		91 %			[164]
19	o-fenylendioxydiectová kyselina	Th	XAD-2000	3,0-5,0	0,113 mmol·g ⁻¹	250	98-102 %	UV-VIS	Horniny	[165]
20	α-benzoin oxim	Th	XAD-2000	2,5-5,0	3,3 mg·g ⁻¹	100	94-111 %	UV-VIS	Vody	[166]

	Chelatační činidlo	Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
21	Eosin B (disodná sůl 4',5'-dibromo-2',7'-dinitrofluoresceinu)	Th	IRA-410	4,5-5,0	300	98-103 %	UV-VIS	Vody	[167]
22	9-fenyl-3-fluoron	Th	XAD-761	4,0-6,0	30	93-103 %	ICP-MS	Vody, CRM	[168]

Tabulka 56 – Prekoncentrace uranu

	Chelatační činidlo	Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
1	5-nitro-2-furaldehyd (fural)	U	Silikagel	4,0-7,0	47 mg·g ⁻¹	100	95±3 %	ICP-OES	Vody, CRM [151]
2	Xanthan (polysacharid)	U	Silikagel	5,0-9,0	64,50 mg·g ⁻¹		98-100 %	UV-VIS	Půda, sedimenty, monazitové pisky [169]
3	Murexid (5,5'nitridilobarbiturová kyselina)	U	Silikagel	5,5	1,13 mmol·g ⁻¹	400	94-103 %	UV-VIS	Umělé vody [170]
4	Aldehyd kyseliny salicylové	U	Silikagel	5,0	10,00 mg·g ⁻¹	100	97-102 %	ICP-OES	Vody [171]
5	Aluminon (aurintrikarboxylová kyselina)	U	Silikagel-C18	6,0-11,0		100	85 %	ICP-OES	Voda [18]
6	Piroxicam (4-hydroxy-2-methyl-3-(pyridin-2-yl-karbamoyl)2H-1,2-benzothiazin 1,1-dioxid)	U	Silikagel-C18	4,0-5,5				UV-VIS	Vody [172]
7	Cyanex 272 Bis(2,4,4-trimethylpentyl)-fosfinová kyselina), Cyanex 302 (Bis(2,4,4-trimethylpentyl)monothiofosfinová kyselina)	U	XAD-2		500	99±1 %	ICP-OES		[173]
8	Pyrogalol (benzen-1,2,3-triol)	U	XAD-2	5,5-6,2	4,49 mg·g ⁻¹		95±3 %	FAAS	[174]
9	Bicin (N,N-bis(2-hydroxyethyl)glycin)	U	XAD-4	4,5-8,5	0,38 mmol·g ⁻¹	50		UV-VIS	[154]
10	o-vanillinsemikarbazon	U	XAD-4	6,0-8,0	2890 µg·g ⁻¹	120	98±3 %	GFAAS	Monazitové pisky [155]
11	Oktakarboxymethyl-C-methylcalix[4]resorcinaren	U	XAD-4	5,0-7,0	0,27 mmol·g ⁻¹	100	96-99 %	UV-VIS	Umělé vzorky [156]
12	Kyselina jantarová	U	XAD-4	4,5-8,0	12,30 mg·g ⁻¹		99-101 %	UV-VIS	Půda, sedimenty [175]
13	8-Hydroxychinolin	U	XAD-4	4,0-6,0	11,50 mmol·g ⁻¹	200	100-105 %	UV-VIS	Půda, sedimenty [176]
14	2,6-Diacetylpyridin	U	XAD-4	5,5	0,74mmol·g ⁻¹			ICP-MS	Mořská voda [177]
15	8-Hydroxychinolin	U	XAD-4	4,0-5,5		200		UV-VIS	[178]

	Chelatační činidlo		Sorbent	pH	Sorpční kapacita	FO	Návratnost	Detekce	Aplikace	Ref.
16	2-(2-Thiazolylozo)- <i>p</i> -kresol	U	XAD-16		0,41 mmol·g ⁻¹		94 %		Mořská voda	[105]
17	oxyaceton acetamid	U	XAD-16	5,0-7,0	0,859 mmol·g ⁻¹	400	99 %	FAAS	Vody	[125]
18	[(2-dihydroxyarsinoylfenylmino) methyl]fosforečná kyselina	U	XAD-16	5,0-6,0	1,49 mmol·g ⁻¹	365	99 %	UV-VIS	Vody	[159]
19	(bis-3,4-dihydroxybenzyl)- <i>p</i> -fenylen	U	XAD-16	6,5-7,0	0,666 mmol·g ⁻¹	350	100 %	UV-VIS	Vody	[160]
20	3-4-Dihydroxybenzoylmethyl fosforečná kyselina	U	XAD-16	6,0-6,5	1,660 mmol·g ⁻¹	333	100 %	UV-VIS	Vody	[161]
21	<i>N,N</i> - dihexylkarbamoylmethyl fosforečná kyselina	U	XAD-16	6,5	1,429 mmol·g ⁻¹	333	100 %	UV-VIS	Vody	[162]
22	2-(2-thiazolylozo)- <i>p</i> -kresol	U	XAD-16	5,0-6,0			100 %		Umělé vzorky	[163]
23	4-(2-thiazolylozo)orcinol	U	XAD-16	5,0	0,35 mmol·g ⁻¹		94-100 %		Mořské vody	[164]
24	4,4-bis-[bis-(2-ethyl-hexyl)-carbamoyl]--2-oxo-butyl fosfinová kyselina	U	XAD-16	6,0-6,5	1,59 mmol·g ⁻¹	333	99±4 %	fluorimetrie	Syntetické environmentální vzorky	[179]
25	<i>N,N</i> -Dibuthyl- <i>N'</i> -benzoyl thiomocovina	U	XAD-16	4,5-7,0	0,90 mmol·g ⁻¹		95-97 %	UV-VIS	Umělé vody	[180]
26	<i>o</i> -fenyldioxydioctová kyselina	U	XAD-2000	5,5-7,0	0,121 mmol·g ⁻¹	200	99-100 %	UV-VIS	Horniny	[165]
27	α -benzoin oxim	U	XAD-2000	3,0-6,0	3,6 mg·g ⁻¹	100	96-113 %	UV-VIS	Vody	[166]
28	9-fenyl-3-fluoron	U	XAD-761	4,0-6,0		30	93-103 %	ICP-MS	Vody, CRM	[168]

33. Příloha 2: SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

8-HQS	8-hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
ALS	Sodná sůl 1,2-dihydroxyantrachinonu-3-sulfonové kyseliny
APDC	Amonium pyrolidindithiokarbamát
Brij 35	Polyoxyethylen-23-dodecyletheru
CDTA	Kyselina 1,2-diaminocyklohexantetraoctová
CRM	Certifikovaný referenční materiál
ET-AAS	Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
FAAS	Plamenová atomová absorpční spektrometrie
GFAAS	Atomová absorpční spektrometrie s grafitovou píčkou
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
PAR	4-(2-Pyridylazo)resorcinol
PS-DVB	Polystyren-divinylbenzen
PTFE	Polytetrafluorethylen
SDS	Dodecylsírán sodný
Septonex®	Ethoxykarbonylpentadecyltrimethylamonium bromid
SPE	Extrakce pevnou fází (Solid Phase Extraction)
UV-VIS	Spektrometrie ve viditelné i ultrafialové oblasti
XAD	Amberlit
XRF	Rentgenová fluorescenceční spektrometrie
Zephyramin	Benzyltrimethyltetradecylamonium chlorid

34. Příloha 3: SEZNAM PUBLIKAČNÍ ČINNOSTI

Publikace:

HOLUBOVÁ, Z.; MOOS, M.; SOMMER, L.; Simultaneous determination of metal by ICP-MS in environmental waters using SPE preconcentration on different polymeric sorbents. *Chemical Papers*, 2012, roč. 66, č. 10, s. 899-906, ISSN: 0366-6352.

HOLUBOVÁ, Z.; SOMMER, L.; MOOS, M.; KUTA, J.; Simultaneous determination of metal traces using SPE preconcentration on Amberlite XAD-7 ba ICP-MS in environmental water and samples ecotoxicology assessment. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2012, roč. 21, č. 10a, s. 3127-3135, ISSN: 1018-4619.

HOLUBOVÁ, Z.; ŘEHÁKOVÁ, J.; ŘEHŮŘKOVÁ, I.; RUPRICH, J.: Sledování hliníku ve spotřebním koši potravin populace ČR. In *Mikroelementy 2012, Valtice 14. - 16. května 2012*. Ed. 2-theta, 2012, s. 94-99, ISBN: 978-80-86380-63-6.

HOLUBOVÁ, Z.; ŘEHÁKOVÁ, J.; ŘEHŮŘKOVÁ, I.; RUPRICH, J.: Sledování hliníku ve spotřebním koši potravin. In *Souhrnná sdělení 17. konference monitoringu a konference hygieny životního prostředí, Milovy 2. – 4. října 2012* Ed. ASÚ Praha, 2012 s. 33-34, ISBN: 978-80-7071-323-5.

Prezentace ve formě posteru:

MOOS, M.; HOLUBOVÁ, Z.; SOMMER, L.; Ecotoxicology assessment and chemical characteristics of water samples after mining and processing of uranium. Rome: 2010, s. 77-77, ISBN: 978-88-8286-228-2.

HOLUBOVÁ, Z.; MOOS, M.; SOMMER, L.; Simultaneous determination of metals by ICP-MS in environmental waters using SPE preconcentration on different polymeric sorbents. Rome: 2010, s. 17-17, ISBN: 978-88-8286-228-2.

HOLUBOVÁ, Z.; SOMMER, L.; Simultaneous determination of metal traces by ICP-MS in environmental waters using SPE preconcentration on different polymeric sorbents. *Chemické listy*, 2011, s. 973, ISSN: 0009-2770.

HOLUBOVÁ, Z.; SOMMER, L.; LESKOVJANOVÁ, J.; Simultaneous determination of metal traces using SPE preconcentration on Amberlite XAD-7 by ICP-MS in environmental waters and samples ecotoxicology assessment of water samples after mining and procesing of uranium. Greece (Ioannina): MESAEP 2011

35. Příloha 4: ŽIVOTOPIS

Osobní údaje:

Jméno a příjmení: Ing. Zuzana Holubová
Datum narození: 5. 4. 1984
Adresa trvalého bydliště: Energetiků 332, Stráž pod Ralskem 471 27
Rodinný stav: svobodná
Národnost: česká
Kontakt: tel.: +420 604 900 525; e-mail : Zuzana.Holubova@seznam.cz

Vzdělání:

09/2003 – 06/2008 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická
Obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Magisterský studijní program – ukončeno státní zkouškou
Závěrečná práce: Fluorimetrické stanovení skandia

07/2008 – dosud Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická
Obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Doktorský studijní program
Závěrečná práce: Prekoncentrace stopových prvků na modifikovaných sorbentech a jejich stanovení ve vodách

Studijní aktivity:

- Hlavní řešitelka projektu: Ekotoxikologické hodnocení a chemická charakteristika vzorků vod po těžbě a zpracování uranu. Podaný do Fondu rozvoje škol (FRVŠ) v celkové výši 157 000 Kč přijatého v roce 2009.
- Hlavní řešitelka projektu: Riziko výskytu vybraných prvků ve vodách po těžbě a zpracování rud. Podaný do Fondu rozvoje škol (FRVŠ) v celkové výši 177 000 Kč přijatého v roce 2010.

Praktické zkušenosti:

- **necelý rok praxe** (10 měsíců v průběhu let 2003-2008) v chemické laboratoři ve firmě Ecochem s.r.o., Česká lípa, později přejmenované na ALS s.r.o., Česká lípa – spektrofotometrické stanovení kyanidů, sulfanů, tenzidů a fenolů.
- **09/2011 – dosud** – Přírodovědný analytik – diagnostik – anorganická analýza kovů ve vzorcích potravin – SZÚ Brno, Palackého třída 3a, 612 00 Brno