

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

RÝCHLA KONTROLA TRANSPORTU PRVKOVÝCH KONTAMINANTOV V ŽIVOTNOM PROSTREDÍ

VIERA VOJTEKOVÁ^{a,*}, JARMILA NOVÁKOVÁ^b,
HENRIETA ŠOLTÝSOVÁ^b a DANIELA
MACKOVÝCH^b

^a *Katedra analytickej chémie, Ústav chemických vied, Univerzita P. J. Šafárika, Moyzesova 11, 041 67 Košice, Slovensko,* ^b *Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Geoanalytické laboratóriá, Markušovská cesta 1, 052 40 Spišská Nová Ves, Slovensko*
viera.vojtekova@upjs.sk

Došlo 12.12.07, prijaté 21.2.08.

Kľúčové slová: životné prostredie, spektro-analytické metódy, ťažké kovy, sedimenty, frakcionácia, jedнокroková a sekvenčná extrakcia, komplexačné činidlá

Úvod

Mobilita, biopristupnosť a ekotoxicita prvkových kontaminantov úzko súvisí s ich špecifickou chemickou a väzbovou formou, v ktorej sa nachádzajú v prírode. Preto sú chemické a väzbové formy prvkov stanovované v jednotlivých zložkách životného prostredia častejšie ako ich celkové obsahy. Izolácia a stanovenie individuálnych prvkových špecií a väzbových foriem je často obtiažna, ťažko možná a v mnohých prípadoch samoučelná. Preto sa pristúpilo k izolácii väčších skupín prvkových foriem, ktoré je možné izolovať do spoločného extrakčného média. Izolácia takýchto operačne definovaných frakcií prvkov je rozumným kompromisom a poskytuje dostatočné množstvo informácií pre hodnotenie environmentálneho rizika študovaného systému. Výsledkom tohto myšlienkového a experimentálneho modelu sú sekvenčné a jedнокrokové extrakčné schémy navrhnuté pre hodnotenie mobility prvkových foriem v pôdnych, sedimentárnych a iných tuhých vzorkách životného prostredia (prašné spady, cestný prach, atď.). V tejto práci je prezentovaná jedнокroková extrakcia sedimentov do prostredia kyseliny etyléndiamintetraoctovej (EDTA) v porovnaní so sekvenčným postupom navrhnutým IRMM pre extrakciu sedimentov (IRMM – Institute for Reference Materials and Measurements, predtým BCR – Bureau Communautaire de Références). „EDTA extrakcia“ v prezentovaných optimalizovaných podmienkach

umožňuje izolovať mobilnú a potenciálne mobilnú frakciu prítomných prvkov a tak poskytuje rýchlu informáciu o podiele vodorozpustnej iónovymeniteľnej, uhličitanovej a redukovateľnej frakcii prvkov^{1,2}. Pri periodických kontrolách tiež rýchlo informuje o zmene extrahovateľnosti do príslušných extrakčných médií a môže byť rýchlym skríningovým hodnotením zmenenej mobility prvkov, ktoré je často postačujúce na hodnotenie environmentálneho rizika v študovaných systémoch (sedimenty, pôdy, prašné spady, poletavý prach, cestný prach, atď.). Je prezentovaná ako doplnkové hodnotenie k BCR (IRMM) sekvenčnej extrakcii. Extrakcia do prostredia 0,05 mol l⁻¹ Na₂EDTA môže byť aplikovaná ako ekonomicky zaujímavá a časovo úsporná doplnková kontrola prvkového transportu cez jednotlivé rozhrania životného prostredia. Environmentálny osud EDTA a iných analogických v prírode prítomných komplexačných činidiel je hodný experimentálnej pozornosti^{1,3}. Konkrétne EDTA sa nachádza v prírodných vodných prostrediach vo vyšších obsahoch ako iné syntetické komplexačné činidlá⁴ a spolu s inými je schopná narušiť pôvodnú prírodnú distribúciu prvkov vo vodnom roztoku⁵. To je ďalším dôvodom, prečo aplikovať EDTA extrakciu v environmentálnych monitoringoch. EDTA a jej soli sú ľahko dostupné, dlhodobo používané a ich vlastnosti sú podrobne preštudované. Sú schopné rozpúšťať tie potenciálne mobilné podiely prvkov v tuhých médiách, ktoré možno pokladať za environmentálne reaktívne – biopristupné^{6,7}. EDTA je v určitých podmienkach schopná extrahovať celkový nereziduálny prvkový podiel zo sedimentovej matrice¹ a lúhovateľnosť najmobilnejšieho podielu prvkov do prírodne prítomnej EDTA otvára možnosti následného lúhovania ostatných kontaminantov⁸.

Experimentálna časť

Extrakcia

Použitá sekvenčná extrakcia je modifikáciou normovaného BCR postupu pre frakcionálnu analýzu sedimentov^{9–13}. Do BCR trojkrokového postupu bol pridaný 1. krok pre prvkové podiely extrahovateľné do vody a posledný, piaty, pre stanovenie obsahu prvkov viazaných v silikátovom zvyšku (mineralizačný krok). Výsledná päťkroková extrakcia distribuuje izolované prvkové podiely do piatich frakcií: vodorozpustnej, iónovymeniteľnej a uhličitanovej – extrahovanej v jednom kroku a nazývanej tiež „extrahovateľná do kyslého prostredia“ tzv. „acid extractable“, redukovateľnej, oxidovateľnej (oxidovateľný podiel organických látok a sulfidov) a reziduálnej (podiel prvkov viazaných na primárne a sekundárne minerály – celkový rozklad).

Pre jedнокrokovú extrakciu bola ako extrakčné činid-

Tabuľka I
Štandardná a optimalizovaná extrakcia do prostredia 0,05 mol l⁻¹ EDTA

Podmienky extrakcie	EDTA štandardný protokol	Optimalizovaná EDTA extrakcia
Činidlo	(NH ₄) ₂ EDTA	Na ₂ EDTA
Čas	1 h	6 h
Teplota	20±2 °C	20±2 °C
Extrakčný pomer (w/v pomer)	1:10	1:150
pH činidla	pH 7 (upravené NH ₄ OH)	pH 4,7
Extrakčné nádoby	250 ml – PE – premyté deionizovanou H ₂ O, 4 mol l ⁻¹ HNO ₃ a 0,05 mol l ⁻¹ roztokom EDTA-soli)	
Filtrácia	„papier s modrou páskou“ Ø = 18,5 cm	

lo použitá Na₂EDTA. Pre vlastný experiment bol modifikovaný normovaný postup pre extrakciu prvkov v pôdach¹⁴. Optimalizované boli tieto parametre: extrakčný pomer (w/v pomer), čas a pH extrakčného média. V pôvodnom „EDTA extrakčnom protokole“ je prostredie upravované na pH 7. Vzhľadom na to, že pôvodné pH 0,05 mol l⁻¹ roztoku Na₂EDTA je zhodné s aciditou vodných roztokov, v ktorých sa najlepšie prejavuje bio-prístupnosť a toxický efekt väčšiny sledovaných prvkov⁶, ako optimálne bolo zvolené toto pH (pH 4,7). Predĺženie extrakčného času na 6 hodín je výhodné z hľadiska vyšších extrahovaných obsahov a z hľadiska RSD hodnôt, ktoré so stúpajúcim extrakčným časom výrazne klesajú^{12,16}. Porovnanie štandardnej a modifikovanej EDTA extrakcie je uvedené v tab. I.

Odber vzoriek

Odber vzoriek riečnych sedimentov bol vykonaný v environmentálne zaťaženej oblasti Spišsko-gemerského Rudohoria a realizovaný v súlade s metodickým predpisom Ministerstva životného prostredia SR (bol odobraný aktívny riečny sediment, charakterizovaný ako jemnozrný, akumulovaný za vhodných podmienok prúdenia v povrchovom toku)¹⁵. Bola rešpektovaná hĺbka fyzikálneho a biologického zvierania (hrúbka odobranej vrstvy sedimentu 20 cm). Sedimenty boli odobrané na štyroch miestach zmienenej oblasti (tab. II).

Tabuľka II
Odberové miesta študovaného regiónu

Miesto odberu	Sediment	Vodný tok
Rudňany – Markušovce	sediment 1	Hornád
Slovinky	sediment 2	Poráčsky jarok
Richnava	sediment 3	Hornád
Jaklovce	sediment 4	Hnilec

Úprava vzoriek

Vzorky boli sušené pri teplote do 40 °C a preosiate sitom s veľkosťou otvorov 0,125 mm. 100 g podsitnej frakcie bolo upravené bezoteroovou homogenizáciou v achátovom planetárnom mlyne na jemnosť pod 0,09 mm. K extrakcii prvkov bolo odvážené 0,5 g sedimentu. Extrakcia každého sedimentu v každom kroku bola opakovaná päť krát.

Chemikálie

Zásobné štandardy a chemikálie boli zakúpené od firmy Sigma-Aldrich a Merck. Upravované roztoky boli overené na obsah sledovaných prvkov. Destilovaná voda bola dočistená na iónomeniči (zariadenie Purelab Clasic) a reverznou osmózou (zariadenie Purelab Option R3), pH deionizovanej vody bolo 6,7 a táto bola použitá v priebehu celého experimentu.

Príprava extrakčných roztokov

- 1) Sekvenčná extrakcia – roztoky: 1: 0,11 mol l⁻¹ kyselina octová (CH₃COOH); 2: 0,1 mol l⁻¹ hydroxylamín hydrochlorid (NH₂OH.HCl); 3: koncentrovaný peroxid vodíka (H₂O₂), pH 2–3 – upravené vodným roztokom HNO₃ (riedenie – 1:1); 4: 1 mol l⁻¹ octan amónny (CH₃COONH₄).
- 2) Jednokroková extrakcia: roztok 0,05 mol l⁻¹ Na₂EDTA (pH 4,7).

Sekvenčný extrakčný postup

Do 100 ml polyetylénovej (PE) nádoby bolo odvážené 0,5 g vzorky. Pred navážením vzorky bol obsah nádoby so vzorkou zhomogenizovaný premiešaním asi 1 min. Extrahované podiely prvkov boli analyzované z roztokov pripravených popísaným spôsobom (tab. III). Extrakcia bola vykonaná na laboratórnej trepačke. Extraktky boli uskladnené v PE nádobkách pri teplote 4 °C, alebo hneď použité k stanoveniu prvkových podielov. Boli analyzované podiely Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, Co, Hg, As, Sb, Al, Fe, Mn, Zn, Ca a Mg.

Tabuľka III

Sekvenčný extrakčný postup – chemikálie a spracovanie vzorky v priebehu modifikovanej IRMM extrakcie

Extrakčný krok	Extrahovaná frakcia	Chemikálie a postup
1	vodo-rozpustná	návažok 0,5 g vzorky; pridať 50 ml deionizovanej H ₂ O; extrahovať 16 h pri 20±2 °C; separovať extrakt od tuhého zvyšku centrifugáciou – 4000 ot. min ⁻¹ (20 min)
2	extrahovateľná do kyslého prostredia	ku zvyšku z kroku 1 pridať 40 ml 0,11 mol l ⁻¹ CH ₃ COOH, extrahovať 16 h pri 20±2 °C; separovať extrakt od tuhého zvyšku (centrifugácia – 4000 ot. min ⁻¹ , 20 min); premyť tuhý zvyšok s 20 ml H ₂ O; centrifugovať (4000 ot. min ⁻¹ , 15 min)
3	redukovateľná	ku zvyšku z kroku 2 pridať 40 ml 0,1 mol l ⁻¹ NH ₂ OH.HCl (pH 2, upravené HNO ₃); extrahovať 16 h pri 20±2 °C; separovať extrakt od tuhého zvyšku centrifugáciou – 4000 ot. min ⁻¹ (20 min); premyť tuhý zvyšok s 20 ml H ₂ O; centrifugovať pri 4000 ot. min ⁻¹ (15 min)
4	oxidovateľná	ku zvyšku z kroku 3 pridať 10 ml 8,8 mol l ⁻¹ H ₂ O ₂ (pH 2); pretrepať pri izbovej teplote 1 h; ohriať na 85 °C a odpariť takmer dosucha; pridať ďalších 10 ml 8,8 mol l ⁻¹ H ₂ O ₂ ; ohriať na 85 °C, odpariť dosucha; pridať 50 ml 1 mol l ⁻¹ CH ₃ COONH ₄ (pH 2); extrahovať 16 h pri 20±2 °C; separovať extrakt od tuhého zvyšku centrifugáciou – 4000 ot. min ⁻¹ , 20 min; ďalší postup tak ako je uvedené vyššie
5	zvyšková (reziduálna)	ku zvyšku z kroku 4 pridať 10 ml HF a 1 ml HClO ₄ ; krátko pretrepať; odparovať do tvorby bielych dymov; pridať ďalších 10 ml HF; odpariť dosucha; pridať 5 ml HNO ₃ (riedenie – 1:1); digerovať 20 min

Jednokrokový extrakčný postup

Do PE nádoby sa k 0,5 g vzorky pridalo 75 ml roztoku 0,05 mol l⁻¹ Na₂EDTA, optimalizované podmienky extrakcie sú uvedené v tab. I. Extrakcia bola vykonaná na laboratórnej trepačke (200 kmitov min⁻¹). Extrakty boli prefiltrované a roztoky analyzované, alebo uchované v PE nádobkách (pri 4 °C). Z roztokov boli stanovené nereziiduálne podiely prvkov. Pre stanovenie reziduálnych podielov boli sedimentové zvyšky mineralizované tak, ako pri sekvenčnej extrakcii.

Analytické metódy a prístroje

Na stanovenie sledovaných prvkov v extraktoch boli aplikované analytické metódy: atómová emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICPOES) – stanovenie Pb, Cu, Cr, Ni, Co, Al, Fe, Mn, Zn, Ca a Mg; atómová absorpčná spektrometria (AAS) s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS) – stanovenie Cd v extraktoch, AAS s plameňovou atomizáciou (FAAS) – stanovenie celkového obsahu Cd, AAS s generáciou hydridov (HGAAS) – stanovenie As a Sb, AAS s termooxidačnou generáciou a amalgamáciou ortuťových pár – stanovenie Hg. Pre ICP OES merania bol použitý spektrometer firmy Varian – Liberty 200, s ultrazvukovým rozprašovaním vzorky (rozprašovač Cetac); pre ETAAS merania bol použitý spektrometer Varian – Spectr AA-400, atomizátor GTA-96; pre HGAAS merania bol použitý spektrometer Varian – Spekr AA 20, generátor hydridov VGA-76 (výrobca

všetkých troch spektrometrov – firma Varian, Austrália); pre stanovenie ortuti bol použitý jednocelový AA spektrometer (AMA 254, výrobca Altech Praha, Česká republika). Stanovenie celkových obsahov prvkov (okrem Hg a Cd) bolo realizované metódou energodisperznej röntgen fluorescenčnej spektrometrie (EDXRF) na XRF spektrometri – Spectro X-LAB 2000 (výrobca – firma Spectro, Nemecko). Koncentračné rozsahy študovaných prvkov vyžadovali použitie analýzy z lisovaných tabliet (príprava, pracovné a experimentálne podmienky sú popísané v citovaných publikáciách^{12,13}). Metodiky pre stanovenie prvkov sekvenčnou a jednokrokovou extrakciou boli optimalizované pre vzorky sedimentov. Pri ICPOES boli interferencie eliminované výberom spektrálnej čiary, počítačovými korekciami a použitím kalibračných roztokov s identickou maticou ako vo vzorkách. Vplyv obsahu maticových zložiek bol testovaný meraním riedenej a neriedenej vzorky. Obsah rozpustených solí neovplyvňoval meranie (vyhodnotenie emisného signálu – možné metódou kalibračnej krivky). Základné experimentálne podmienky sú pre všetky prvky uvedené v tab. IV; podmienky plazmy pre ICPOES merania boli nasledovné: výkon – 1,00 kW; prietok plazmového Ar – 12 l min⁻¹, vedľajší prietok Ar – 0,75 l min⁻¹, pumpa – 19,0 otáčok min⁻¹. Obsah Cr v jednotlivých extraktoch bol stanovený priamo, okrem piateho – mineralizačného kroku. Použitý typ mineralizácie nie je vhodný pre analýzu Cr, dochádza k 10–20% stratám. Preto bol Cr v 5. kroku určený odčítaním súčtu extrahovaných obsahov Cr

Tabuľka IV

Pracovné podmienky merania na ETAAS, FAAS, HGAAS a ICPOES spektrometri

Prvok (metóda)	Vlnová dĺžka [nm]	Korekcia	Detekčný limit [$\mu\text{g g}^{-1}$]
Cd (ETAAS)	228,800	D ₂ (deutériová lampka)	0,003
Cd (FAAS)	228,800	–	0,303
Pb(ICPOES)	220,353	automatická	0,6
Cu (ICPOES)	324,754	automatická	0,3
Ni (ICPOES)	231,604	dynamická	0,3
Cr (ICPOES)	267,716	dynamická	0,3
Hg (AAS)	253,650	D ₂	0,003
As (HGAAS)	193,700	–	0,16
Sb (HGAAS)	217,600	–	0,16
Zn (ICPOES)	213,856	dynamická	0,6
Mn (ICPOES)	257,610	dynamická	0,6
Fe (ICPOES)	259,940	dynamická	3,0
Al (ICPOES)	396,152	dynamická	3,0
Ca (ICPOES)	317,933	dynamická	3,0
Mg (ICPOES)	279,079	dynamická	3,0
Co (ICPOES)	228,616	dynamická	0,3

v prvých štyroch krokoch od celkového obsahu Cr stanoveného metódou XRF. Extrahované obsahy Cd boli stanovené metódou ETAAS, experimentálne podmienky boli nasledovné: atomizácia – zo steny kvety; modifikátor – 2% H₃PO₄; režim merania – výška píku; prúd lampy – 10 mA; štrbina – 0,5 nm; pyrolýza – pri 600 °C; atomizácia – pri 2200 °C; vyhodnotenie signálu – metóda kalibračnej krivky (koncentrácia vrchného štandardu – 10 $\mu\text{g l}^{-1}$). Celkové obsahy Cd boli stanovené z mineralizátov metódou FAAS (plameň acetylén-vzduch). Extrahované aj celkové obsahy Hg boli stanovené na jednocelovom AA spektrometri AMA 254, s výnimkou 4. kroku (oxidovateľná frakcia), kde dochádza k stratám Hg, spôsobeným ohrevom (oxidácia s H₂O₂). Obsah Hg v oxidovateľnej frakcii sa preto určí výpočtom podľa vzťahu: $c\text{Hg}(4) = c\text{Hg}(\text{celkový}) - c\text{Hg}(1) - c\text{Hg}(2) - c\text{Hg}(3) - c\text{Hg}(5)$; $c\text{Hg}(1)\dots(5)$ – obsah Hg v jednotlivých frakciách; $c\text{Hg}(\text{celkový})$ – celkový obsah Hg.

Výsledky a diskusia

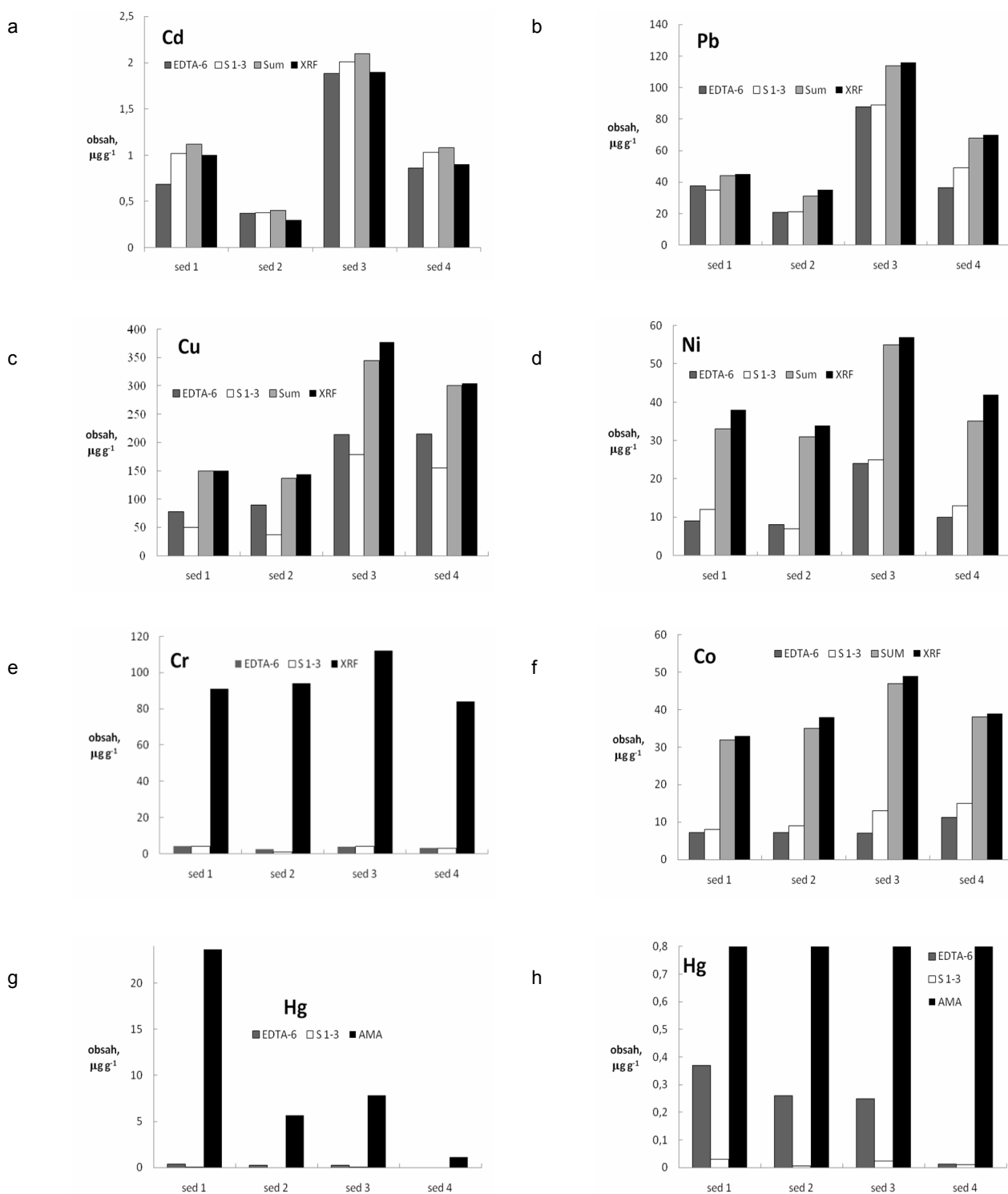
Porovnanie priebehu sekvenčnej a jednokrokovej extrakcie do EDTA možno diskutovať nasledovne: Kadmium (obr. 1a) sa u všetkých vzoriek v najväčšej miere extrahuje v 2. kroku (0,11 mol l⁻¹ CH₃COOH) a to v rozsahu 60 až 80 % celkového obsahu. V priebehu 2., 3. a 4. kroku, ktoré reprezentujú iónovymeniteľnú, uhličitanovú, redukovateľnú a oxidovateľnú frakciu, sa odextrahuje prakticky 100 % Cd, čo znamená jeho vysokú mobilitu v odberovej oblasti. Extrahované podiely Cd do 0,05 mol l⁻¹

Na₂EDTA sa u všetkých vzoriek blížila súčtu prvých troch krokov sekvenčnej extrakcie, čo predstavuje podiel 61 až 90 % z celkového obsahu Cd.

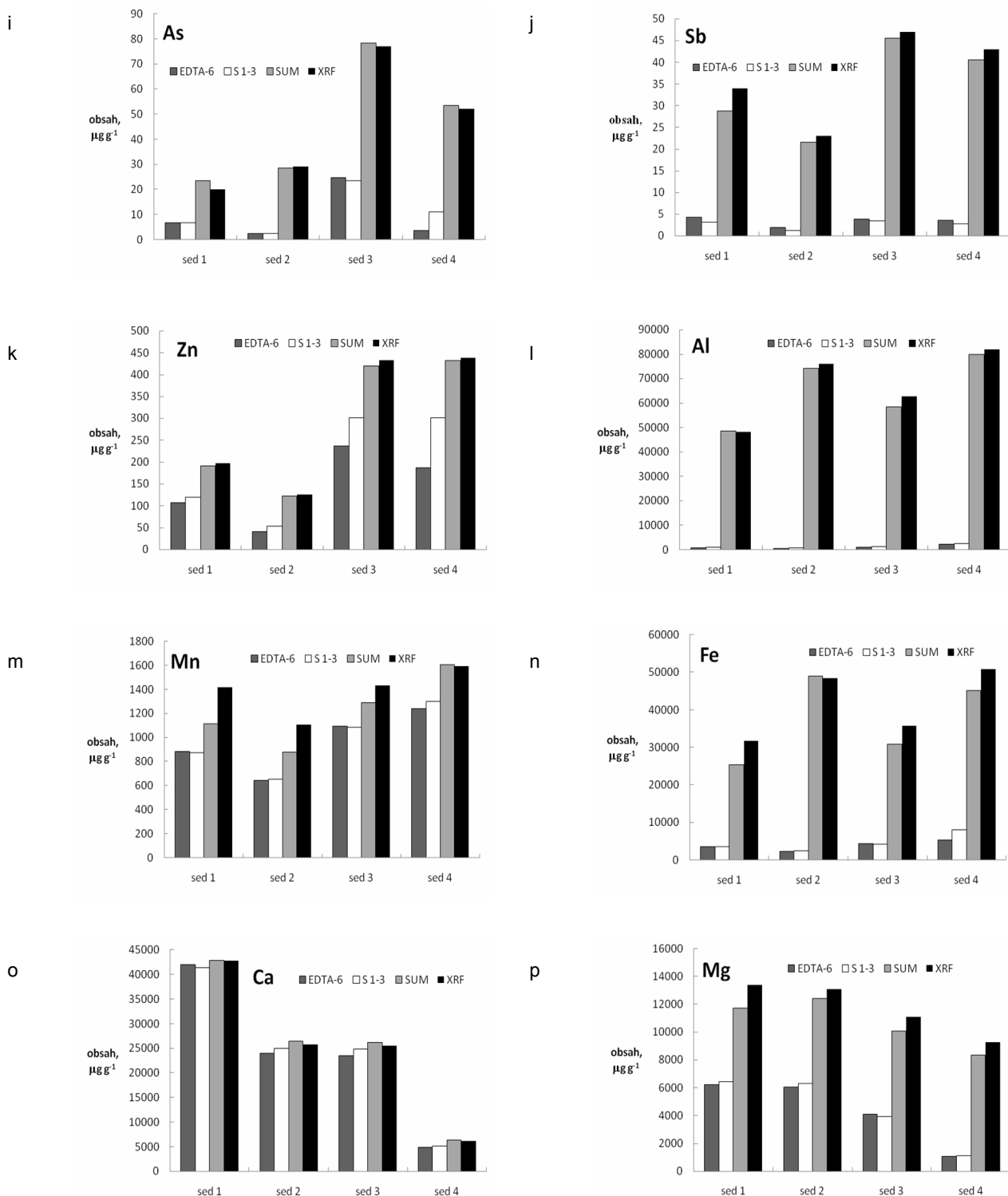
Olovo (obr. 1b) sa najviac extrahuje v 3. kroku (0,1 mol l⁻¹ NH₂OH.HCl), a to 50 až 80 % celkového obsahu, čo je v súlade so schopnosťou Pb koprecipitovať s oxidmi železa a mangánu (redukovateľná frakcia sedimentu). Extrahované podiely Pb v priebehu „EDTA extrakcie“ dosahujú tiež súčet prvých troch krokov extrakcie sekvenčnej a predstavujú podiel 53 až 85 % z celkového obsahu Pb.

Meď (obr. 1c) sa extrahuje už v vodnom prostredí (1. krok) ale nepresahuje 1,5 %, v 2. kroku (0,11 mol l⁻¹ CH₃COOH) sa extrahované podiely pohybujú v rozmedzí 2,2–18,6 %, v 3. kroku (0,1 mol l⁻¹ NH₂OH.HCl) v rozmedzí 23–40 % celkového obsahu (percentuálne maximum zodpovedá vzorke s najvyšším obsahom – sediment 3). Vo 4. kroku (8,8 mol l⁻¹ H₂O₂; 1 mol l⁻¹ CH₃COONH₄) boli extrahované obsahy od 33 do 53 % a v 5. kroku 13 až 28 %. Extrahovaný podiel Cu do EDTA presahuje súčet prvých troch krokov sekvenčnej extrakcie, čo znamená 50 až 72 % Cu, v závislosti od vzorky. Pravdepodobne sa okrem vodorozpustnej „kyslo extrahovateľnej“ a redukovateľnej frakcie extrahuje aj tá časť organicky a sulfidicky viazanej medi, ktorá nepotrebuje oxidáciu.

Stanovenia niklu (obr. 1d) sú vo vodnom extrakte pod detekčným limitom metódy. V 2. kroku sa extrahujú podiely Ni v rozsahu 6 až 20 %, v 3. kroku 16–24 %, v 4. kroku 6–12 % a v mineralizáte sedimentového rezídua bolo stanovené 49–68 % celkového obsahu Ni, v závislosti od vzorky. Extrahovaný nikel do EDTA sa blížila súčtu



Obr. 1. Porovnanie jednokrokovovej extrakcie, sekvenčnej extrakcie a celkového obsahu analyzovaných prvkov: Cd (a), Pb (b), Cu (c), Ni (d), Cr (e), Co (f), Hg (g), Hg detail (h), As (i), Sb (j), Zn (k), Al (l), Mn (m), Fe (n), Ca (o), Mg (p). EDTA-6 – šesťhodinová extrakcia do $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{EDTA}$; S 1–3 – suma 1.–3. kroku sekvenčnej extrakcie; SUM – suma 1.–5. kroku sekvenčnej extrakcie; XRF, AMA – stanovenie celkového obsahu prvkov (na XRF, alebo na AMA spektrometri – pre Hg); sed 1, 2, 3, 4 – analyzované vzorky sedimentov 1–4



Obr. 1. Porovnanie jednokrokovovej extrakcie, sekvenčnej extrakcie a celkového obsahu analyzovaných prvkov: Cd (a), Pb (b), Cu (c), Ni (d), Cr (e), Co (f), Hg (g), Hg detail (h), As (i), Sb (j), Zn (k), Al (l), Mn (m), Fe (n), Ca (o), Mg (p). EDTA-6 – šesťhodinová extrakcia do $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{ Na}_2\text{EDTA}$; S 1–3 – suma 1.–3. kroku sekvenčnej extrakcie; SUM – suma 1.–5. kroku sekvenčnej extrakcie; XRF, AMA – stanovenie celkového obsahu prvkov (na XRF, alebo na AMA spektrometri – pre Hg); sed 1, 2, 3, 4 – analyzované vzorky sedimentov 1–4

Tabuľka V

Porovnanie nameraných a certifikovaných (indikatívnych) hodnôt pre prvky v CRM 601

Extrakčný krok	Hodnoty±rozšírená neistota [$\mu\text{g g}^{-1}$], výťažnosť [%]								
	Cd	Cd	Cd	Pb	Pb	Pb	Cu	Cu	Cu
	nameraná	certifikovaná ¹⁰	výťažnosť ^a	nameraná	indikatívna ¹¹	výťažnosť ^a	nameraná	certifikovaná	výťažnosť ^a
1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2	4,1±0,8	4,45±0,62	92	<1	<1	–	7,6±1,5	10,5±0,8	72
3	4,2±0,8	3,95±0,53	106	199±10	205±11	97	71±7	72,8±4,9	98
4	1,5±0,3	1,83±0,20	82	25±6	19,7±5,8	127	93±9	78,6±8,9	118
5	2,7±0,5			37±4	38,0±8,7	97	64±6	60,4±4,9	106
Suma	12,4±1,2			261±13	262,7±27	99	235,6±11,8	222,3±20	105
Celkový obsah	12,4±1,2			264±7	265±27	100	246±12	222±20	111
Výťažnosť ^b	100			99	99		96	100	
	Cr	Cr	Cr	Al	Al	Al	As	Sb	Hg
Extrakčný krok	nameraná	certifikovaná ¹⁰	výťažnosť	nameraná	indikatívna	výťažnosť	nameraná	nameraná	nameraná
1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2	<1	0,35±0,08	–	26±7	34±3	76	1,8±0,3	0,20±0,05	<0,001
3	10,4±2,1	10,6±0,9	98	4340±326	4060±104	107	8,5±1,3	0,20±0,05	<0,001
4	17,3±3,5	14,4±2,6	120	1385±104	1170±16	118	1,2±0,2	0,20±0,05	1,08±0,05
5	128±13	–		68480±685	59167±500	115	13,3±1,1	2,70±0,68	0,17±0,02
Suma	156±16	–		74231±742	64431±515	115	24,8±2,0	3,30±0,83	1,25±0,06
Celkový obsah	156±8	148±7	102	80600±81	–	–	26,4±1,3	3,6±0,3	1,25±0,06
Výťažnosť ^b	–	–	–	92	–	–	92	92	100

^a Pomer nameranej a certifikovanej (indikatívnej) hodnoty v %; ^b pomer hodnoty súčtu extrahovaných obsahov v priebehu sekvenčnej extrakcie a hodnoty celkového obsahu stanoveného XRF v %

prvých troch extrakčných krokov sekvenčného postupu, čo znamená 25 až 43 % celkového obsahu Ni.

Chróm (obr. 1e) sa v prvých dvoch krokoch neextrahuje vôbec, v 3. a 4. kroku len do 6 % celkového obsahu. Viac ako 90 % celkového obsahu Cr teda ostane v silikátovom zvyšku. Tento fakt svedčí o skutočnosti, že Cr je inkorporovaný do mriežkových štruktúr sedimentu. Extrahovaný podiel Cr do EDTA dosahuje rovnako súčet prvých troch krokov sekvenčnej extrakcie, čo z hľadiska percentuálneho podielu znamená 1 až 5 % Cr.

Extrakt kobaltu (obr. 1f) do vodného prostredia sú pod detekčným limitom metódy, v 2. kroku sú extrahované podiely od 8 do 19 %, v 3. kroku od 15 do 21 %, v 4. kroku podiely 8 až 13 %, na 5. mineralizačný krok ostáva 52 až 63 %.

Ortuť (obr. 1g,h) sa prakticky extrahuje až v 4. kroku v rozsahu 63 až 91 % (oxidovateľná frakcia) a v sedimentovom zvyšku ostáva od 8,7 do 36,8 % celkového obsahu

Hg. Do prostredia EDTA možno odextrahovať podiel v rozsahu 1 až 5 %, čo predstavuje súčet prvých troch krokov sekvenčnej extrakcie a čiastočne aj časť obsahu zo štvrtého kroku. Pravdepodobne ide o tú časť organicky a sulfidicky viazanej ortuti, ktorá nepotrebuje oxidáciu.

Extrahované podiely arzénu (obr. 1i) do vody (1. krok) nepresahujú 1,8 % jeho celkového obsahu, v 2. kroku extrahované podiely tiež nie sú zaujímavé (do 0,4 %), v 3. kroku je to v rozsahu 8,1 až 28,3 %, v 4. kroku od 1,1 do 6,1 % a v 5. kroku (mineralizácia) sú stanovené podiely v rozsahu 63,8 až 90,5 %. Extrahovaný podiel As do EDTA dosahuje súčet prvých štyroch krokov sekvenčnej extrakcie, čo znamená 7,3 až 32,1 % jeho celkového obsahu.

Antimón (obr. 1j) je extrahovaný v prvých štyroch krokoch do 5 % celkového obsahu. V sedimentovom rezidu ostávajú podiely 85,1 až 92,6 %, čo svedčí o prevažne litogénom pôvode Sb v študovanom regióne. Extrahova-

né podiely Sb do EDTA sa pohybujú od 8,6 do 24,8 %. Podobne ako v prípade As možno do prostredia EDTA odextrahovať prakticky celkový nereziduálny podiel Sb (cit.¹⁶).

Stanovenia zinku (obr. 1k) sú vo vodnom extrakte pod detekčným limitom metódy. V 2. kroku sa extrahuje v rozsahu 15 až 41 %, v 3. kroku 17–34 %, v 4. kroku 10 až 19 % a v 5. kroku (v mineralizáte) 19–44 % celkového obsahu Zn. Extrahovaný zinok do EDTA sa blíži súčtu prvých troch extrakčných krokov sekvenčného postupu, čo znamená 34 až 55 % jeho celkového obsahu.

Extrahované podiely hliníka (obr. 1l) v 1. a 2. kroku nepresahujú 0,2 % jeho celkového obsahu, v 3. kroku (redukovateľná frakcia) sú extrahované rozhodujúce podiely obsahu Al a to v rozsahu 1–2,3 % a v 4. kroku sa extrahuje v rozsahu 0,4 až 0,9 % Al a v 5. kroku od 96 do 98,5 %. Extrahovaný podiel Al do EDTA dosahuje súčet prvých troch krokov sekvenčnej extrakcie (0,7–2,6 % celkového obsahu Al).

Mangán (obr. 1m) sa extrahuje už v vodnom prostredí (1. krok), ale nepresahuje 1 % celkového obsahu, v 2. kroku sa extrahované podiely pohybujú od 64 do 74 %, v 3. kroku od 6 do 11 %, v 4. kroku od 2 do 5 % a v 5. kroku od 12 do 23 %. Extrahovaný podiel Mn do EDTA dosahuje súčet prvých troch krokov sekvenčnej extrakcie, čo znamená 58 až 77 % celkového obsahu Mn.

Stanovenia železa (obr. 1n) sú v 1. a 2. kroku pod detekčným limitom metódy, v 3. kroku v rozsahu 5–17 % (v súlade s rozpustením fázy oxí-hydroxidov železa a mangánu), v 4. kroku v rozsahu 1–5 % a v mineralizáte sedimentového rezídua ostáva 80–94 % celkového obsahu Fe, v závislosti od vzorky sedimentu. Extrahované Fe do EDTA sa blíži súčtu prvých troch krokov sekvenčného postupu, čo znamená 5 až 12 % jeho celkového obsahu.

Vysoká mobilita vápnika (obr. 1o) v študovanej oblasti je dokumentovaná priebehom oboch typov extrakcie. V priebehu sekvenčnej sa Ca extrahoval nasledovne: v 1. kroku od 4 do 11 %, v 2. kroku od 64 do 86 %, v 3. kroku 5 až 6 % celkového obsahu Ca, vo 4. kroku do 3 % a v 5. kroku od 3 do 17 %. Extrahovaný podiel Ca do EDTA je v súlade s týmito výsledkami, dosahuje súčet prvých troch krokov sekvenčnej extrakcie, čo znamená 80 až 98 % celkového obsahu Ca.

Horčík (obr. 1p) sa extrahuje v 1. kroku do 2 % svojho celkového obsahu, v 2. kroku od 10 do 48 %, v 3. kroku od 2 do 6 %, v 4. kroku od 1 do 3 % a v 5. kroku od 43 do 23 % celkového obsahu Mg. Extrahovaný podiel Mg do EDTA dosahuje súčet prvých dvoch krokov sekvenčnej extrakcie, čo znamená 12 až 47 % najmobilnejšieho podielu Mg.

Stanovenia celkových obsahov pre sedimenty (XRF) sú v súlade so súčtom extrahovaných obsahov v priebehu sekvenčnej extrakcie a svedčia o kvalite experimentálneho prevedenia extrakcií a analytických meraní (viď obr. 1; 4. a 5. stĺpec diagramov – označených ako SUM a XRF). Pre ďalšiu kontrolu kvality experimentálnej práce bol do experimentu zaradený vhodný referenčný materiál – sediment

– CRM 601, ktorý bol použitý v priebehu celého experimentu. Jeho analýza priniesla akceptovateľné výsledky (tab. V). Stanovenia referenčného sedimentu boli porovnané s certifikovanými a indikatívnymi hodnotami^{9–11} a priniesli výsledky, svedčiace o presnosti a správnosti experimentálnych výsledkov (viď výťažnosti v tab. V.). Hodnoty výťažností boli počítané vzhľadom k certifikovanej hodnote a sú v tab. V označené ako „výťažnosť^{abc}“. „Výťažnosť^{bc}“ je počítaná ako pomer hodnoty súčtu extrahovaných obsahov v priebehu sekvenčnej extrakcie a hodnoty celkového obsahu stanoveného XRF.

Záver

Výsledky štúdie poukazujú na možnosť kombinovať, alebo čiastočne nahrádzať periodické kontroly sedimentárneho systému sekvenčnými postupmi, jednoduchými extrakciami do vhodne zvoleného komplexačného činidla. Vyššie uvedená diskusia nás informuje o mobilite prvkov v študovanej oblasti na základe sekvenčnej BCR extrakcie a jedнокrokovvej EDTA extrakcie. Možno konštatovať, že tie prvky ktoré sa javili v priebehu BCR extrakcie ako najmobilnejšie (Cu, As, Sb, Hg, Ca), mali aj najvyššiu extrahovateľnosť do EDTA. Celkovo extrahovateľnosť všetkých študovaných prvkov do EDTA presne kopirovala chovanie v priebehu BCR extrakcie. V študovaných podmienkach je EDTA schopná odextrahovať najmobilnejšie podiely prvkov zodpovedajúce prvým trom krokom sekvenčnej extrakcie a teda môže byť jej „orientačnou náhradou“ napríklad v prípadoch havárií a aj vo všetkých situáciách „vyžadujúcich rýchle rozhodnutia v krátkom čase“. Za ekonomicky aj časovo úsporných podmienok prináša obsahovo porovnateľnú informáciu ako BCR extrakcia, ktorej jeden extrakčný stupeň trvá 16 hodín a teda komplexnú informáciu k hodnoteniu mobility prvkov priniesie za 5 dní. EDTA extrakcia (6 hodinová) je porovnateľne informatívna v priebehu jednej pracovnej smeny prevádzkového analytického chemika. Možno ju použiť pre orientačne hodnotenie a rozhodovanie v oblasti ochrany životného prostredia.

Zoznam použitých skratiek

AA	atómovo-absorpčný
BCR	Bureau Communautaire de Références
CRM	certifikovaný referenčný materiál (Certified Reference Material)
D ₂	deutériová lampa
Na ₂ EDTA	disódna soľ kyseliny etyléndiamíntetraoctovej
EDXRF	energiodisperzná röntgenfluorescenčná spektrometria
ETAAS	atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou
FAAS	atómová absorpčná spektrometria s plameňovou atomizáciou

HGAAS	atómová absorpční spektrometrie s generací hydridů
ICPOES	optická (atómová) emisná spektrometrie s indukčně viazanou plazmou
IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements
PE	polyetylenový, -á, -é
XRF	röntgenfluorescenční spektrometrie
ot. min ⁻¹	otáčky min ⁻¹

Autori d'akujú za finančnú podporu grantu VEGA 1/4451/07 a grantu MVTŠ Mad/Ukr/SR/UPJŠ 07.

LITERATÚRA

- Batley G. E.: *Trace element speciation: Analytical methods and problems*. CRC Press, Boca Raton 1990.
- Vojteková V., Krakovská E.: Chem. Listy 100, 1096 (2006).
- Choi S. Y., Imura H., Ohashi K.: Anal. Sci. 16, 923 (2000).
- Nowack B.: Environ. Sci. Tech. 36, 4009 (2002).
- Schowanek D., McAvoy D., Versteeg D., Hanstveit A.O.: Aquatic Toxicol. 36, 253 (1996).
- Tam N. F. Y., Wong Y. S., Wong M. H.: Hydrobiologia 188, 385 (1989).
- Merry R. H., Tiller K. G., Richards A. F.: Austr. J. Soil Res. 28, (1990).
- Van der Vaals J. H., Snyman H. G., Claassens A. S.: Water SA 3, 271 (2005).
- Fiedler H. D., López-Sánchez J. F., Rubio R., Rauret G., Quevauviller Ph., Ure A. M., Muntau H.: Analyst 119, 1109 (1994).
- Rauret G., López-Sánchez J. F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A. M., Quevauviller Ph.: J. Environ. Monit. 1, 57 (1999).
- Sutherland R. A., Tack F. M. G.: Anal. Chim. Acta 454, 249 (2002).
- Vojteková V.: *Kandidátska dizertačná práca*. Technická univerzita, Košice 2004.
- Mackových D.: *Subprojekt 2, GAL/ŠVL/ČS/3-2000*. Geologická služba SR, Geoanalytické laboratóriá, Spišská Nová Ves 2000.
- Ure A. M., Davidson C. M., Thomas R. P., v knihe: *Quality Assurance for Environmental Analysis* (Quevalier P., Maier E. A., Griepink B., ed.) kap. 20. Elsevier, Amsterdam 1995.
- Metodický pokyn Ministerstva životného prostredia SR, č. 549/1998-2, *na hodnotenie rizík zo znečistených tokov a vodných nádrží*.
- Vojteková V., Mackových D., Krakovská E.: Microchim. Acta 150, 261 (2005).

V. Vojteková, J. Nováková, H. Šoltýsová, and D. Mackových (Department of Analytical Chemistry, P. J. Šafárik University, Košice, Slovakia): **Screening Control of Transport of Element Contaminants in the Environment**

A rapid single-step method of extraction of a number of elements (Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, Co, Hg, As, Sb, Al, Fe, Mn, Zn, Ca a Mg) with a Na₂EDTA solution was developed and compared with a reference method. A single-step extraction with a 0.05 mol l⁻¹ Na₂EDTA was used. The extraction with Na₂EDTA was compared with the recommended extraction. After optimization, the element amounts extracted with Na₂EDTA are in good accordance with the sum of the acid-extractable and “reducible” extraction step of the BCR protocol. Therefore the economically viable and time-saving Na₂EDTA extraction can serve as a supplementary test for the BCR-recommended extraction procedure and as rapid indication of changes in element mobility in sedimentary (soil) systems. Usually, such information about element pollution could be sufficient for decision-making in environmental protection.