

STANOVENIE BIOPRÍSTUPNÝCH FORIEM OLOVA A KADMIA V PÔDACH METÓDOU DIFERENČNE PULZOVEJ ANODICKEJ STRIPPING VOLTAMPÉROMETRIE

MARIANNA KUDRAVÁ^a a DARINA RÚRIKOVÁ^b

^aVýskumný ústav pôdoznanectva a ochrany pôdy, Gagari-nova 10, 827 13 Bratislava, ^bKatedra analytickej chémie PriFUK, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, SR

Došlo 5.9.03, prepracované 8.11.04, prijaté 14.2.05.

Kľúčové slová: bioprístupnosť, pôda, olovo, kadmium, DPASV

Úvod

Ludskými aktivitami nastala výrazná redistribúcia prvkov v biosfére, najmä ich kvantitatívne zastúpenie v pôde, vo vode a vzduchu. Z hľadiska posúdenia toxicity je potrebné poznať nie celkový obsah analytu v pôdach, ale obsah foriem biologicky prístupných, t.j. takých, ktoré sa môžu dostať do potravinového reťazca. Bioprístupné formy sú formy viazané na organickú hmotu a vymeniteľné formy. Na uvoľnenie jednotlivých foriem z pôd bol využitý veľký počet extrahovadiel, ktoré sa aplikovali v jednostupňových resp. sekvenčných extrakciách. Prehľad extrahovadiel aplikovaných na pôdy je uvedený v publikáciách^{1,2}. Na stanovenie bioprístupných foriem Európska komisia „Community bureau of reference“ (BCR) navrhla jednostupňové extrakčné postupy: extrakciu s 0,43 mol l⁻¹ CH₃COOH pre vymeniteľné formy kovov a extrakciu s 0,05 mol l⁻¹ EDTA (pH 7) pre organicky viazané formy kovov¹. Tieto extrakčné činidlá boli využité aj v predloženej práci na stanovenie bioprístupných foriem Pb a Cd vo vybraných pôdach z rôznych oblastí Slovenska.

Nízky obsah Pb a Cd v pôdnych extraktoch vyžaduje vysokú citlivosť analytických metód použitých na ich stanovenie. Najčastejšie využívanými metódami na stanovenie týchto kovov sú spektrálne metódy³⁻⁷. Z elektrochemických metód sú to metódy elektrochemickej rozpúšťacej analýzy⁸⁻¹⁰, ktoré predstavujú ekonomicky podstatne menej náročnú alternatívu k stanoveniu kovov na rovnakej koncentračnej úrovni. V predloženej práci sme na stanovenie bioprístupných foriem Pb a Cd v pôdach využili diferenčne pulzovú anodickú stripping voltampérometriu (DPASV), ktorá je dostatočne citlivá pre priame stanovenie veľmi nízkych obsahov ťažkých kovov v environmentálnych vzorkách.

Cieľ tejto práce bol:

- aplikovať jednostupňové extrakčné postupy navrhované BCR na rôzne typy pôd za účelom stanovenia bioprístupných foriem Pb a Cd,
- navrhnúť rýchly, jednoduchý a spoľahlivý predúpravny postup na ich stanovenie metódou DPASV.

Experimentálna časť

Prístroje a zariadenie

Na voltampérometrické merania sme využili Polarografický analyzátor PA 4 s X-Y zapisovačom 4103 a statickou ortuťovou kvapkovou elektródou SMDE 1 v móde HMDE (Laboratorní přístroje, Praha). Referenčnou elektródou bola Ag/AgCl elektróda (1 mol l⁻¹ KCl) a pomocnou Pt elektróda. Parametre merania: veľkosť kvapky 160 ms, doba depozície 120–360 s, potenciál depozície –0,6 V pre Pb a –0,8 V pre Cd, amplitúda pulzu –25 mV a –50 mV, citlivosť 5–25 nA cm⁻¹, rýchlosť polarizácie 10 mV s⁻¹, časová konštanta pamäti 100 ms. Rozpúšťací krok sa sledoval fast scan diferenčne pulzovou technikou.

Merania pH sme uskutočnili na pH metri MS 11 (Laboratorní přístroje, Praha) s kombinovanou elektródou sklená–chloridostrieborná OP 0808P (Radelkis, Budapešť).

Chemikálie a roztoky

Kyseliny HCl a CH₃COOH boli čistoty p.p. (Lachema) a ostatné chemikálie boli čistoty p.a. (Merck, Lachema) a neboli ďalej čistené. Fulvokyseliny boli izolované z rašeliny extrakčným činidlom 0,01 mol l⁻¹ Na₄P₂O₇, pH 7. Voda bola deionizovaná a ďalej čistená v Labconco Water Pro PS systéme.

Zásobným roztokom Pb(II) a Cd(II) boli certifikované referenčné materiály s obsahom 1,000 g l⁻¹ (SMÚ, Bratislava). Štandardné roztoky Pb(II) a Cd(II) nižších koncentrácií (0,1–2 mg l⁻¹) sa pripravovali pred každou analýzou zriedením zásobných roztokov.

Na uvoľnenie bioprístupných foriem Pb a Cd ako extrahovadlá sme využili 0,43 mol l⁻¹ CH₃COOH a 0,05 mol l⁻¹ EDTA (amónna soľ), pH 7, doporučené Európskou komisiou „Community bureau of reference“ (cit.¹).

Vzorky

Analýzovali sa vzorky pôd rôznych charakteristík a certifikované referenčné materiály pôd S–VM č. 12–1–07, S–MS č. 12–1–08, a S–SP č. 12–1–09 (Ústav radioekológie a využitia jadrovej techniky, Košice). Vzorky pôd boli homogenizované, vysušené pri laboratórnej teplote a preosiate cez sito s priemerom ok 0,2 mm. Takto pripravené vzorky boli použité na stanovenie bioprístupných foriem sledovaných prvkov.

Charakteristiky pôd sú uvedené v tabuľke I.

Tabuľka I
Analyzované pôdy a niektoré ich charakteristiky

Pôda	Pôdny typ	pH/H ₂ O	Hĺbka odberu [cm]	Obsah Pb [$\mu\text{g g}^{-1}$]	Obsah Cd [$\mu\text{g g}^{-1}$]
N-1-TT/1	typická karbonátová černoziem	5,93	10–20	24,58 ^a	0,343 ^a
N-1-TT/2	typická karbonátová černoziem	7,24	30–40	20,90 ^a	0,254 ^a
N-1-TT/3	typická karbonátová černoziem	8,11	70–80	15,86 ^a	0,217 ^a
N-2-LM	kambizem pseudoglejová	6,10	50–60	13,25	
N-3-GA	čiernica černoziemná		5–15		
N-5-ZV	pseudoglej typický	6,54	10–20	34,34 ^a	0,278 ^a
S-VM	kambizem typická nasýtená	7,02	0–5	19,60	0,214
S-MS	hnedozem typická	6,25	0–5	18,90	0,198
S-SP	rendzina	7,65	0–5	41,33	0,285

^a Stanovené metódou AAS (cit.⁶)

Pracovné postupy

Extrakcia roztokom CH₃COOH

Do polyetylénovej fľaše sa odvážilo $2 \pm 0,02$ g pôdnej vzorky. Po pridaní 80 ml $0,43 \text{ mol l}^{-1}$ CH₃COOH sa vzorka trepala 16 h na mechanickej trepačke pri teplote 20 ± 2 °C. Extrakt sa prefiltroval cez filtračný papier Whatman 542 do polyetylénovej fľaše a uchovával sa v chladničke do stanovenia.

Extrakcia roztokom EDTA

Na extrakciu sa navázilo do polyetylénovej nádoby $2 \pm 0,02$ g pôdnej vzorky, ktorá sa extrahovala 1 h s 20 ml $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ EDTA, pH 7 na mechanickej trepačke pri teplote 20 ± 2 °C. Po prefiltrovaní cez filtračný papier Whatman 542 do polyetylénovej fľaše sa extrakt uchovával v chladničke do stanovenia.

Voltampérometrické stanovenie Pb(II) a Cd(II)

Na stanovenie Pb(II) a Cd(II) v pôdnom výluhu $0,43 \text{ mol l}^{-1}$ CH₃COOH sa do polarografickej nádoby odpipetovalo 2–6 ml pôdneho výluhu, ktorý sa pred meraním zriedil na objem 10 ml. Po odvzdušnení vzorky sa Pb(II) akumulovalo pri potenciáli $-0,6$ V a Cd(II) pri $-0,8$ V. Rozpúšťacie píky Pb a Cd boli zaregistrované na základe oxidácie nahromadeného kovu v rozsahu potenciálov $-0,6$ až $-0,15$ V pre Pb a $-0,8$ až $-0,35$ V pre Cd. Na ich stanovenie sa použila metóda štandardných prídavkov realizovaná tromi prídavkami ($25\text{--}50 \mu\text{l}$) 1 resp. 2 mg l^{-1} Pb(II) a 0,2 resp. 0,5 mg l^{-1} Cd(II).

V pôdnom výluhu $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ EDTA sa Pb(II) a Cd(II) stanovovali priamo po vhodnom zriedení a úprave pH HCl podľa nasledujúceho postupu: Do polarografickej nádoby sa z pôdneho výluhu, ktorý sa pred stanovením 5násobne zriedil, odpipetovalo 0,2–0,5 ml na stanovenie Pb(II) a 2–3 ml na stanovenie Cd. Po pridaní 1 mol l^{-1} HCl v takom množstve, aby roztok po zriedení na objem 10 ml nadobu-

dol pH 1, sa uskutočnilo voltampérometrické stanovenie za podmienok predtým uvedených.

Výsledky a diskusia

Ťažké kovy, medzi ktoré patrí aj Pb a Cd, majú veľký ekologický význam, daný ich toxicitou, akumulatívnym chovaním a biologickou neodegradovateľnosťou. Pb a Cd sa nachádzajú v pôde v rôznych formách, ktoré majú vplyv na ich pohyblivosť a tým aj prístupnosť pre rastliny. Z hľadiska posúdenia potenciálneho ohrozenia je dôležité poznať práve obsah biopristupných foriem. Na ich uvoľnenie boli použité jednostupňové extrakcie s $0,43 \text{ mol l}^{-1}$ CH₃COOH a $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ EDTA (pH 7). Obsahy Pb a Cd v extraktach boli stanovené metódou DPASV a vyhodnotené technikou štandardných prídavkov. Analyzovali sa pôdy rôzneho typu z rôznych oblastí Slovenska. Dosiahnuté experimentálne výsledky boli vyhodnotené z 2–4 paralelných extrakcií. Výsledky boli korigované slepým pokusom, ktorý predstavuje obsah Pb a Cd vo vyluhovadle.

Stanovenie vymeniteľných foriem

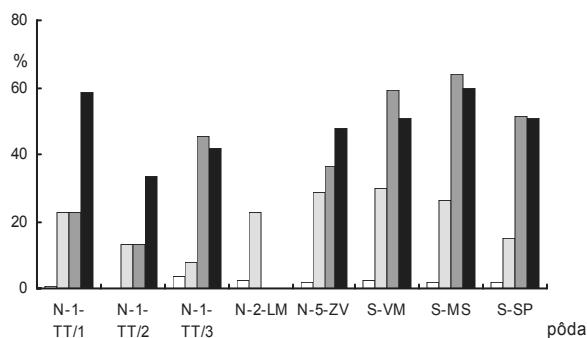
Metóda DPASV umožňuje stanoviť Pb(II) a Cd(II) priamo v extrakte $0,43 \text{ mol l}^{-1}$ CH₃COOH po vhodnom zriedení, nie je nutná žiadna predúprava vzorky. Pb(II) a Cd(II) poskytujú v tomto prostredí dobre definované signály. Vzhľadom na veľké rozdiely v zastúpení Pb a Cd v pôdnych vzorkách museli byť voltampérometrické merania Pb(II) a Cd(II) uskutočnené za rozdielnych experimentálnych podmienok.

Prítomnosť niektorých makrozložiek pôdnej matrice môže nepriaznivo ovplyvniť elektrochemický signál Pb(II) a Cd(II). Potenciálnym interferentom pri stanovení Pb(II) je Fe(III). Vplyv Fe(III) na signál Pb(II) bol študovaný v intervale koncentrácií $0,01\text{--}1,7 \text{ mg l}^{-1}$. Zvýšenie signálu

Pb(II) bolo pozorované pri $c(\text{Fe}) \geq 0,3 \text{ mg l}^{-1}$. Na elimináciu interferencií Fe(III) môže byť využitá buď redukcia Fe(III) \rightarrow Fe(II) s kyselinou askorbovou alebo maskovanie Fe(III) do stabilných komplexov s F^- . Pretože vo výluhoch analyzovaných pôd bola $c(\text{Fe}) < 0,2 \text{ mg l}^{-1}$, jeho interferenciu môžeme zanedbať¹¹. Pík Cd(II) nebol ovplyvnený prítomnosťou Fe(III) v celom študovanom koncentračnom intervale (0,1–1,12 mg l^{-1}).

Pôdy obsahujú humínové látky, ktoré sa v rôznej miere rozpúšťajú v extrahovadlách. Prítomnosť týchto látok v dôsledku adsorpcie na povrch HMDE a tvorby stabilných komplexov s kovovými iónmi môže výrazne meniť voltampérometrický signál stanovovanej zložky. Do výluhu $0,43 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$ sa z humínových látok dostávajú fulvokyseliny, ktoré sú rozpustné v kyslom prostredí. Ich vplyv na rozpúšťací pík Pb(II) a Cd(II) bol sledovaný prídávaním roztoku fulvokyselín ($0,5 \text{ g l}^{-1}$) do mernej nádoby s konštantnou koncentráciou Pb(II) ($10,3 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$) a Cd(II) ($1,1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$). Vzrastajúca koncentrácia fulvokyselín znižuje pík Pb(II) a spôsobuje zošikmenie základnej línie. Pri koncentrácii fulvokyselín 10 mg l^{-1} signál Pb(II) sa znížil o 25 %. Ani pri najvyššej koncentrácii fulvokyselín nebol pozorovaný posun E_p k negatívnejším hodnotám signalizujúci tvorbu komplexov. Možnosť stanovenia Pb(II) metódou štandardných prídavkov za prítomnosti fulvokyselín bola testovaná zostrojením kalibračných kriviek pri koncentrácii fulvokyselín $0\text{--}20 \text{ mg l}^{-1}$. Závislosti $I_p = f(c(\text{Pb}))$ boli lineárne v testovanom rozsahu $0\text{--}35 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ (korelačné koeficienty $0,9974\text{--}0,9993$), ale so stúpajúcou koncentráciou fulvokyselín smernica klesla z hodnoty $2,32 \text{ nA l } \mu\text{g}^{-1}$ bez prítomnosti fulvokyselín na $1,57 \text{ nA l } \mu\text{g}^{-1}$ pri $c(\text{FK}) = 20 \text{ mg l}^{-1}$. Z kalibračných závislostí vyplýva, že Pb(II) môže byť stanovené touto metódou priamo v extraktoch $0,43 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$, hoci s nižšou citivosťou. V prostredí CH_3COOH fulvokyseliny prakticky neovplyvňovali signál Cd(II). Smernice kalibračných kriviek v koncentračnom rozsahu $0\text{--}10 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ Cd(II) pri koncentráciách fulvokyselín $0\text{--}15 \text{ mg l}^{-1}$ sa pohybovali v intervale $5,82\text{--}5,98 \text{ nA l } \mu\text{g}^{-1}$.

Možnosť priameho stanovenia Pb(II) a Cd(II) v extraktoch CH_3COOH bola overená analýzou modelových vzoriek s rôznym obsahom interferentov. Dosažené výsledky analýz modelových vzoriek sú v dobrej zhode s očakávanými hodnotami. Presnosť stanovení charakterizujú relatívne štandardné odchýlky priemeru, ktoré sa pohybujú v intervale $0,6\text{--}7,2 \%$. Vymeniteľné formy Pb a Cd boli stanovené v rôznych typoch pôd z rôznych oblastí Slovenska a dosažené výsledky sú zhrnuté v tabuľke II. Obsah vymeniteľných foriem Pb sa pohyboval od $0,05$ do $0,71 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. Z dosažených výsledkov bolo vypočítané % zastúpenie vymeniteľných foriem Pb, ktoré tvorilo $0,2\text{--}3,3 \%$ z celkového obsahu Pb prítomného v pôde. Najvyšší podiel vymeniteľných foriem Pb bol zistený v pôde N-1-TT/3 s vysokým obsahom uhlíčanov. Obsah vymeniteľných foriem Cd sa pohyboval od $0,03$ do $0,15 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ a tvoril $13,0\text{--}63,6 \%$ z celkového obsahu Cd. Na rozdiel od Pb patrí Cd medzi veľmi pohyblivé prvky a dobre prístupné pre rastliny. Presnosť stanovenia Pb a Cd charakterizujú relatívne štandardné odchýlky, ktoré sa pohybujú v intervale $1,0\text{--}6,9 \%$. Percentuálne zastúpenie vymeniteľných foriem Pb a Cd



Obr. 1. Percentuálny podiel biopristupných foriem Pb a Cd v pôdach, □ vymeniteľné Pb, □ organicky viazané Pb, ■ vymeniteľné Cd, ■ organicky viazané Cd

Tabuľka II

Výsledky vymeniteľných foriem Pb a Cd v pôdach

Vzorka	Obsah Pb [$\mu\text{g g}^{-1}$]	s_x [%]	Obsah Cd [$\mu\text{g g}^{-1}$]	s_x [%]
N-1-TT/1	$0,174 \pm 0,011$	2,4	$0,077 \pm 0,011$	6,2
N-1-TT/2	$0,050 \pm 0,009$	1,0	$0,033 \pm 0,004$	5,6
N-1-TT/3	$0,527 \pm 0,022$	2,0	$0,100 \pm 0,005$	2,5
N-2-LM	$0,346 \pm 0,039$	5,1	$0,053 \pm 0,009$	6,9
N-3-GA	$0,200 \pm 0,017$	4,0	$0,061 \pm 0,005$	3,7
N-5-ZV	$0,706 \pm 0,045$	2,9	$0,102 \pm 0,008$	3,3
S-VM	$0,496 \pm 0,053$	4,5	$0,127 \pm 0,008$	3,0
S-MS	$0,291 \pm 0,025$	3,4	$0,126 \pm 0,009$	2,9
S-SP	$0,712 \pm 0,083$	4,4	$0,146 \pm 0,009$	2,7

Tabuľka III

Porovnanie výsledkov vymeniteľných foriem Pb a Cd stanovených rôznymi metódami (v $\mu\text{g g}^{-1}$)

Vzorka	Obsah Pb			Obsah Cd	
	DPASV	PGRCH	AAS	DPASV	AAS
S-VM	0,496 ± 0,053	0,579 ± 0,005	0,563 ± 0,013	0,127 ± 0,008	0,125 ± 0,002
S-MS	0,291 ± 0,025	0,309 ± 0,003	0,311 ± 0,003	0,126 ± 0,009	0,103 ± 0,012
S-SP	0,712 ± 0,083	0,676 ± 0,003	0,677 ± 0,015	0,146 ± 0,009	0,133 ± 0,002

v analyzovaných vzorkách sú graficky znázornené na obr. 1.

Vhodnosť aplikovanej metódy pri priamom stanovení Pb(II) a Cd(II) v extraktoch CH_3COOH bola overená porovnaním experimentálnych výsledkov referenčných materiálov pôd s výsledkami dosiahnutými ďalšími inštrumentálnymi technikami: atómovou absorpčnou spektrometriou (AAS) a prietokovou galvanostatickou rozpúšťacou chronopotenciometriou (PGRCH). Získala sa dobrá zhoda medzi rôznymi metódami pri stanovení Pb a Cd na tak nízkej koncentračnej úrovni (tabuľka III).

Stanovenie organicky viazaných foriem

Pôsobením EDTA sa z pôd uvoľnia formy viazané na organickú hmotu. V prostredí EDTA Pb(II) a Cd(II) nedávajú ASV signály, pretože sú viazané v stabilných komplexoch. Hodnota podmienenej konštanty stability β' závisí od pH prostredia. Výrazným znížením pH môžeme dosiahnuť, že Pb(II) a Cd(II) budú vo forme voľných iónov a poskytnú dobre definované signály ASV. Prostredie o pH 1 sa ukázalo ako vhodné pre ich kvantifikáciu. Pretože pri úprave pH na hodnotu 1 sa vylučuje málo rozpustná EDTA, analyzované vzorky museli byť pred analýzou zriedené minimálne 15 krát.

Pôsobením $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ EDTA (pH 7) sa do pôdneho výluhu dostali fulvokyseliny a časť humínových kyselín. Svedčilo o tom aj sfarbenie roztokov, ktoré sa menilo od žltého sfarbenia po tmavohnedé. Na zabezpečenie

optimálnych podmienok pre stanovenia sme sledovali vplyv fulvokyselín na ASV signál Pb(II) a Cd(II). Kalibračné krivky Pb(II) za prítomnosti rôznych koncentrácií fulvokyselín ($c(\text{FK}) = 0\text{--}20 \text{ mg l}^{-1}$) boli lineárne v sledovanom koncentračnom rozsahu $0\text{--}35 \mu\text{g l}^{-1}$ (korelačné koeficienty $0,9990\text{--}0,9996$). Smernica klesla z $3,03 \text{ nA l } \mu\text{g}^{-1}$ na $2,68 \text{ nA l } \mu\text{g}^{-1}$ až pri $c(\text{FK}) = 15 \text{ mg l}^{-1}$. Signál Cd(II) na rozdiel od Pb(II) bol výrazne ovplyvnený prítomnosťou fulvokyselín. Koncentrácia fulvokyselín 5 mg l^{-1} spôsobila 50% zníženie signálu. Ďalšie zvýšenie koncentrácie fulvokyselín spôsobilo len pozvoľný pokles. Závislosti $I_p = f(c(\text{Cd}))$ boli lineárne v testovanom rozsahu $0\text{--}10 \mu\text{g l}^{-1}$ (korelačné koeficienty $0,9987\text{--}0,9992$) so smernicami $4,90; 4,27; 3,25; 2,51; 2,49 \text{ nA l } \mu\text{g}^{-1}$ pri $c(\text{FK})$: $0; 1; 2,5; 5$ a 10 mg l^{-1} . Z tejto závislosti vyplýva možnosť stanovenia Cd(II) za prítomnosti fulvokyselín metódou štandardných prídavkov.

Optimálne podmienky pre stanovenie organicky viazaných foriem Pb a Cd boli overené analýzou modelových vzoriek. Fe(III) pri pH 1 je na rozdiel od Pb(II) viazané v komplexoch (tvorí stabilnejšie komplexy) a nemalo by interferovať pri stanovení Pb(II), čo potvrdzujú aj výsledky analýz. Za rovnakých podmienok boli uskutočnené stanovenia Pb(II) a Cd(II) v EDTA výluhoch analyzovaných pôd. Obsahy organicky viazaných foriem Pb a Cd sa pohybovali v rozsahu $1,3\text{--}10 \mu\text{g g}^{-1}$ pre Pb a $0,07\text{--}0,20 \mu\text{g g}^{-1}$ pre Cd (tabuľka IV). Presnosť výsledkov charakterizujú relatívne štandardné odchýlky priemeru, ktoré sa pohybujú v intervale $1,6\text{--}7,9 \%$. Z dosiahnutých výsledkov vyplýva,

Tabuľka IV

Výsledky stanovenia organicky viazaných foriem Pb a Cd v pôdach

Vzorka	Obsah Pb		Obsah Cd	
	$[\mu\text{g g}^{-1}]$	s_x [%]	$[\mu\text{g g}^{-1}]$	s_x [%]
N-1-TT/1	5,58 ± 0,35	2,9	0,201 ± 0,015	3,6
N-1-TT/2	2,71 ± 0,27	4,3	0,085 ± 0,014	6,4
N-1-TT/3	1,25 ± 0,15	5,4	0,091 ± 0,013	7,9
N-2-LM	2,98 ± 0,17	2,5	0,072 ± 0,007	4,5
N-3-GA	5,03 ± 0,27	2,3	0,103 ± 0,012	4,7
N-5-ZV	9,94 ± 0,88	4,1	0,132 ± 0,011	3,7
S-VM	5,86 ± 0,52	4,0	0,109 ± 0,014	5,9
S-MS	4,99 ± 0,21	1,9	0,118 ± 0,010	3,9
S-SP	6,14 ± 0,59	4,2	0,145 ± 0,006	1,6

Tabuľka V

Porovnanie výsledkov organicky viazaných foriem Pb a Cd stanovených metódou DPASV a AAS (v $\mu\text{g g}^{-1}$)

Vzorka	Obsah Pb		Obsah Cd	
	DPASV	AAS	DPASV	AAS
S-VM	5,86 ± 0,52	6,04 ± 0,22	0,109 ± 0,014	0,123 ± 0,006
S-MS	4,99 ± 0,21	5,52 ± 0,13	0,118 ± 0,010	0,109 ± 0,002
S-SP	6,14 ± 0,59	6,08 ± 0,21	0,145 ± 0,006	0,128 ± 0,002

že EDTA extrakcie uvoľnili z pôd 7,9–29,9 % z celkového Pb a 33,5–59,6 % z celkového Cd. Grafické znázornenie percentuálneho zastúpenia organicky viazaných foriem Pb a Cd je na histogramoch (obr. 1). Výsledky organicky viazaných foriem Pb a Cd v referenčných materiáloch pôd stanovené metódou DPASV boli porovnané s výsledkami získanými v laboratóriu spektrálnych metód nezávislou metódou AAS (cit.¹²) a sú prezentované v tabuľke V.

Pretože pri stanovení Pb(II) sa extrakt riedi 100 až 250 krát a signál Pb(II) je ovplyvnený fulvokyselinami až pri ich vyšších koncentráciách, organicky viazané formy Pb môžu byť spoľahlivo stanovené priamo v extrakte za uvedených experimentálnych podmienok. Pri stanovení Cd (II), ktorého koncentrácia je výrazne nižšia, nedá sa vylúčiť ovplyvnenie stanovenia humínovými látkami najmä pri analýze pôd bohatých na organický uhlík. Aplikované 15 až 25 násobné riedenie pôdneho výluhu nemusí stačiť na elimináciu vplyvu humínových látok. Preto pri stanovení organicky viazaného Cd v pôdach bohatých na humínové látky by bolo vhodné porovnať dosiahnuté výsledky s výsledkami po deštrukcii organických látok UV žiarením alebo zahrievaním s minerálnymi kyselinami.

Záver

V predloženej práci boli stanovené biopristupné formy Pb a Cd v pôdach z rôznych oblastí Slovenska. Uvedené formy kovov boli z pôd uvoľnené extrakciami s $0,43 \text{ mol l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$ a $0,05 \text{ mol l}^{-1} \text{ EDTA}$ (pH 7), ktoré doporučila Európska komisia BCR. Obsah kovov v extraktoch bol stanovený metódou DPASV a vyhodnotený technikou štandardných prídavkov. Metóda umožňuje stanoviť oba kovy priamo v extraktoch s minimálnou predúpravou. Vplyv humínových látok sa znížil zriedením vzorky a Pb(II) a Cd(II) sa uvoľnilo z komplexov v extraktoch EDTA úpravou pH na 1. Analytický postup bol testovaný analýzou modelových vzoriek a porovnaním výsledkov DPASV s výsledkami dosiahnutými ďalšími inštrumentálnymi technikami – AAS a PGRCH. Kadmium patrí medzi veľmi pohyblivé prvky. Bolo zistené relatívne vysoké zastúpenie vymeniteľnej (13,0–63,6 %) a organicky viazanej formy (33,5–59,6 %). Naopak veľmi nízky podiel vymeniteľnej formy bol stanovený u Pb, pohyboval sa v rozsahu 0,2–3,3 %. Výraznejší podiel Pb bol naviazaný na organickú hmotu (7,9–29,9 %).

LITERATÚRA

1. Ure A. M., Davidson C. M., Thomas R. P.: *Quality Assurance for Environmental Analysis*, (Quevauviller, Marier, Griepink, ed.), díl 20, str. 505. Elsevier Science, 1995.
2. Beckett P. H. T.: *Adv. Soil Sci.* 9, 143 (1989).
3. Das A. K., Chakraborty R.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 357, 1 (1997).
4. Mermut A. R., Jain J. C., Song L., Kerrich R., Kozak L., Jana S.: *J. Environ. Qual.* 25, 845 (1996).
5. Chen S. F., Jiang S. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 1113 (1998).
6. Barteková J., Žemberyová M.: *Contemporary State and Trends of Decomposition Methods in Analytical Chemistry, Slovak-Austrian Symposium, Košice 1997*, str. 63. Košice 1997.
7. Koplík R., Curdová E., Mestek O.: *Chem. Listy* 91, 38 (1997).
8. Kozáková E., Kandrác J.: *Rostl. Výroba* 44, 331 (1998).
9. Bund A., Dittmann J., Lordkipanidze D., Schwitzgebel G.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 356, 27 (1996).
10. Dam M. E. R., Schroder K. H.: *Electroanalysis* 8, 1040 (1996).
11. Žemberyová M., Andová K., Bajčan D.: *Contemporary State, Development and Applications of Spectroscopic Methods, 4th European Furnace Symposium and XIth Slovak Spectroscopic Conference Košice–High Tatras–Slovakia 2000*, str.137. Košice 2000.
12. Žemberyová M., Šišoláková M.: *Euroanalysis XI, Lisbon, Portugal 2000, Book of Abstracts*.

M. Kudravá and D. Rúriková (^a Research Institute for Soil Science and Soil Protection, Bratislava ^b Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic): **Determination of Bioavailable Species of Lead and Cadmium in Soils by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry**

The mobility, transformation and potential bioavailability of elements and their entry into the food chain depends on their chemical forms. Single-step extraction procedures are used prevalently for assessing bioavailable species in soils. Two single-step extraction procedures

validated by EC Bureau of Reference, extraction with 0.05M acetic acid and 0.05M EDTA have been used for selected soil samples. Extractable Pb and Cd were determined by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) with hanging mercury drop electrode. This method allows direct determination of both metals in extracts. Interference of humic substances can be decreased by dilution of extracts. Pb(II) and Cd(II) were released from complexes in EDTA extracts by adjustment of pH to 1 with 1M HCl. The precision and accuracy of pretreatment procedure and DPASV technique were evaluated by

analyzing synthetic soil extracts spiked with known amounts of Pb(II) and Cd(II). The developed procedure is simple and reliable for determination of very low contents of Pb and Cd in soil extracts as evidenced by low values of relative standard deviation (1.0–7.9 %). Exchangeable forms make 0.2–3.3 % of total Pb and 13.0–63.6 % of total Cd. EDTA extraction released from soils 7.9–29.9 % of total Pb and 33.5–59.6 % of total Cd. Our results obtained by DPASV show reasonable agreement with those of AAS and flow galvanostatic stripping chronopotentiometry.