

## STANOVENIE KONCENTRÁCIE Cd, Pb a As PRINCÍPOM PRIETOKOVEJ ELEKTROCHÉMIE V SEDIMENTOCH, VO VYBRANÝCH VODNÝCH NÁDRŽIACH BANSKO-ŠTIAVNICKÉHO REGIÓNU

JANA URMINSKÁ, JANA PORHAJAŠOVÁ  
a PETER ONDRIŠÍK

*Katedra environmentalistiky a zoológie, Fakulta agrobiológie a potravinových zdrojov, Slovenská poľnohospodárska univerzita Nitra, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, Slovenská republika*

*Jana.Urminska@uniag.sk*

Došlo 4.8.08, prepracované 16.11.09, prijaté 18.2.10.

Kľúčové slová: Banská Štiavnica, EcaFlow 150GLP, prietoková elektrochémia, sediment, ťažké kovy, životné prostredie

### Úvod

Princípy prietokovej elektrochémie, coulometrie a vnútroelektródových coulometrických titrácií sa v súčasnosti využívajú na rýchle stanovenie stopových aj vyšších koncentrácií ťažkých kovov v rôznych vzorkách zo životného prostredia. Galvanostatická prietoková coulometria<sup>1</sup> je pomerne dávno známa analytická metóda, avšak jej širšiemu využitiu bránil spočiatku nedostatok vyspelej elektroniky a neskoršie existencia už zaužívaných metód analýz, ktorým prietoková coulometria mohla len ťažko konkurovať. Z hľadiska aplikácií umožňuje stanovenie anorganických ako aj organických látok, iónových i neiónových – pokiaľ sú elektrochemicky aktívne. Oblasť využitia sa teda čiastočne prekrýva s atómovou a molekulovou spektroskopiou, niektorými separačnými metódami ako je iónová chromatografia, izotachofóreza, ale aj klasickými titračnými metódami<sup>1</sup>. Princípom metódy galvanostatickej prietokovej coulometrie je elektrochemická premena analytu na povrchu pracovnej elektródy nýtým konštantným prúdom. V princípe ide o chronopotenciometriu, pretože sa sleduje zmena potenciálu pracovnej elektródy v čase a práve na základe chronopotenciometrického záznamu sa určí dosiahnutie úplnej konverzie analytu v difúznej vrstve. Na indikáciu dosiahnutia úplnej elektrochemickej konverzie<sup>3</sup> nemusí sa používať samostatný indikačný systém, samotná pracovná elektróda slúži tak na elektrochemickú konverziu ako aj na indikáciu priebehu elektrolyzy. Tým sa výrazne zjednoduší experiment a znižuje sa možnosť vzniku chýb<sup>1</sup>. Automatický

laboratorný analyzátor EcaFlow 150GLP (Istran, s.r.o., Bratislava) umožňuje bezkalibračné stanovenie stopových prvkov už od úrovne okolo 1 ppb, analýza je plne automatizovaná, merania uskutočnené coulometricky majú veľmi široký lineárny koncentračný rozsah, ktorý siaha od koncentrácií niekoľko sto ng dm<sup>-3</sup> po niekoľko mg dm<sup>-3</sup>, systém je extrémne variabilný, umožňuje prakticky každý druh elektrochemických meraní. Výsledky štúdií sedimentov sú zaujímavé nielen z hľadiska posúdenia ich kontaminácie v mieste sedimentácie, ale aj z hľadiska poznania vývoja a posúdenia zdrojov znečistenia, ktoré nebezpečné látky produkujú. Za hlavné kontaminanty, ktoré negatívne pôsobia v životnom prostredí, sa považujú rôzne chemické látky, ale najmä rizikové ťažké kovy. Zvýšená pozornosť sa venuje problematike ich vplyvu na prostredie a predovšetkým na živé organizmy<sup>2,4,6,9,13</sup>. Kontaminované sedimenty predstavujú pre vodné živočíchy neprirodzené a nebezpečné prostredie, pre ryby a dafnie predstavujú toxický potenciál a u vodných rias a rastlín potencujú nadmerný rast (eutrofizácia) a častý úhyn<sup>8,11,15</sup>.

Cieľom výskumu bolo analyzovať dnové sedimenty princípom prietokovej elektrochémie vo vybraných vodných nádržiach v okolí Banskej Štiavnice a stanoviť koncentrácie kadmia, olova a arzenu v týchto sedimentoch.

### Experimentálna časť

Hodnotenie kvality sedimentov, bolo založené na chemických analýzach vodných nádrží Počúvadlo, Malá Richňava, Veľká Richňava a Windsachta, podľa „Metodického pokynu Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 549/1998-2 na hodnotenie rizík zo znečistených sedimentov tokov a vodných nádrží“<sup>7</sup>, podľa „Kanadskej normy pre sedimenty“<sup>4,5</sup> a podľa „Rozhodnutia Ministerstva pôdohospodárstva SR 531/1994-540 o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde“<sup>10</sup>. V hodnotení koncentrácií ťažkých kovov v sedimentoch sme sa zamerali na celkové obsahy Cd, Pb a As ako rizikových chemických prvkov životného prostredia Slovenskej republiky. Analýzu vzoriek dnových sedimentov sme uskutočnili podľa certifikátu č. 01871/101/1/2001 počítačovou metódou analytickej prietokovej coulometrie pomocou prietokového analyzátoru EcaFlow 150GLP (vykonané analýzy boli realizované v Stredisku biológie a ekológie rastlín SPU Nitra). EcaFlow je určený na stanovenie stopových a vyšších koncentrácií kovov a niektorých látok vo vodách, pôdach a rastlinách a vo vodných roztokoch vzoriek. Meracím princípom stanovenia je rozpúšťacia chronopotenciometria a prietoková coulometria v prietokovej elektrochemickej cele s poréznu, tubulárnou alebo plochou pracovnou elektródou. Stopové množstvá kovov sa elektrolyticky prekoncentrujú na pracovnej elektróde, a potom sa opätovne rozpúšťajú konštantným prúdom alebo pomocou vhodnej chemickej reakcie. Analytickým signálom je chronopotenciometrický prechodový čas, z ktorého za predpokladu použitia konštantného rozpúšťacieho prúdu možno vypočítať

tať množstvo kovu a jeho koncentráciu vo vzorke:

$$c = \frac{i \cdot t}{(R \cdot z \cdot F \cdot V)}$$

kde  $R$  – stupeň elektrochemickej konverzie,  $i$  – rozpúšťací prúd,  $t$  – prechodový čas,  $z$  – nábojové číslo,  $F$  – Faradayova konštanta a  $V$  – objem prekoncentrovanej vzorky. V prípade použitia za stanovených podmienok je zaistená úplná elektrochemická konverzia ( $R = 1$ ) tak pre proces nahromadenia ako aj pre rozpúšťanie, v tejto zostave je metóda bezkalibračná (absolútna). Na kalibráciu a na overenie správnosti výsledkov meraní sa používa automatizovaná technika štandardného prídavku.

### Funkcia prístroja

Počítačom riadený prietokový analyzátor umožňuje prekoncentráciu kovov v prietokovej elektrochemickej cele pri konštantnom potenciáli pracovnej elektródy v trojelektrodovom zapojení a jej elektrochemické rozpustenie pomocou konštantného prúdu. Zariadenie umožňuje priame coulometrické a voltametrické merania a možno ho využiť aj na vnútroelektrodové titrácie. V priebehu prekoncentrácie sa sleduje prúd pracovnej elektródy, vo fáze rozpúšťania jej potenciál, ktorý sa zaregistruje technikou „memory mapping“. Tento spôsob záznamu časovej zmeny potenciálu umožňuje jednoduchou matematickou integráciou zistiť chronopotenciometrický prechodový čas. Obslužný program umožňuje nastavenie vstupných parametrov a po rozpúšťacom stupni automaticky vyhodnotí namerané údaje. Systém môže pracovať v bezkalibračnom režime za predpokladu úplnej elektrochemickej konverzie tak počas koncentrácie ako aj rozpustenia. V tomto prípade sa v matematickom výpočte dosadí za  $R$  číslo 1. V prípade nižšej alebo neznámej elektrochemickej konverzie sa používa kalibrácia, a to tiež technikou štandardného prídavku. Kalibrácia i meranie vzoriek prebiehajú plne automaticky. EcaFlow 150GLP pozostáva z prietokového systému (Flow System), elektronickej riadiacej časti (Control Unit) a počítača triedy AT (Istran, s.r.o., Bratislava).

Optimalizované parametre merania na prietokovom analyzátore: spôsob merania je galvanostatické nahromadenie a anodické rozpúšťanie, prúd nahromadenia:  $-5000 \mu\text{A}$ , počiatočný potenciál:  $-1800 \text{ mV}$ , koncový potenciál:  $300 \text{ mV}$ , rozpúšťací prúd:  $200 \mu\text{A}$ , doba ustálenia:  $10 \text{ s}$ , max. trvanie merania:  $30 \text{ s}$ , regeneračný potenciál:  $10 \text{ mV}$ , objem vzorky:  $1,0 \text{ ml}$ , objem na premytie:  $3 \text{ ml}$ , objem na meranie pozadia:  $4 \text{ ml}$ , prietok:  $2,5\text{--}3,0 \text{ ml min}^{-1}$ , objem štandardného prídavku:  $0,10 \text{ ml}$ .

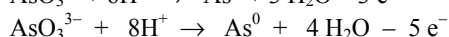
### Výsledky

Optimalizovaný postup bol použitý na analýzu reálnych vzoriek sedimentov z vytypovaných vodných nádrží. Pre stanovenie celkových obsahov kontaminantov sme použili frakciu sedimentu so zrnitosťou pod  $0,125 \text{ mm}$ .

Vzorky sme sušili pri teplote  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  a rozomleli na analytickú jemnosť  $0,09 \text{ mm}$ . K  $25 \text{ g}$  sedimentu sme pridali  $125 \text{ cm}^3$   $2 \text{ M-HNO}_3$  a vzorky sme extrahovali pretrepávaním počas  $120 \text{ min}$  a získali sme výluh.

### Stanovenie arzénu

Na stanovenie sa použila prietoková rozpúšťacia chronopotenciometria:  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$  sa elektrochemicky vylúčili na pracovnej elektróde (E-T/Au alebo E-TH/Au) ako elementárny arzén:



V ďalšom kroku sa vylúčený depozit konštantným prúdom rozpustil, pričom sa zaregistroval chronopotenciogramom, z ktorého bolo vypočítané množstvo a koncentrácia arzénu vo vzorke. Ako roztoky boli použité základný elektrolyt R-101S a  $0,01 \text{ M-KMnO}_4$ . Štandardné roztoky pre zostrojenie kalibračnej krivky boli pripravované z certifikovaného referenčného materiálu As:  $10 \text{ mg dm}^{-3} \text{As}^{5+}$ ;  $20 \mu\text{g dm}^{-3} \text{As}^{5+}$ ;  $50 \mu\text{g dm}^{-3} \text{As}^{5+}$ . Roztok pre techniku štandardných prídavkov bol pripravený v roztoku R-101S z certifikovaného referenčného materiálu:  $100 \text{ mg dm}^{-3} \text{As}^{5+}$ . Úprava vzoriek: k mierne okyslenej vzorke sme po kvapkách pridávali roztok manganistanu draselného dovtedy, kým roztok nenadobudol trvalo ružové sfarbenie.

### Stanovenia kadmia a olova

Stopové prvky sa elektrochemicky vylúčili z roztoku vzorky na povrchu poréznej pracovnej elektródy:  $\text{M}^{z+} \rightarrow \text{M}^0 - z \cdot \text{e}^-$  ( $E$  56 LMF). Vylúčenie sa uskutočnilo pri konštantnom prúde nanútenom na pracovnú elektródu. V druhom, rozpúšťacom kroku sa vylúčené kovy konštantným prúdom opačnej polarizácie rozpustili, pričom sa zaregistroval signál. Ako roztoky boli použité – základný elektrolyt R-001 –  $0,1 \text{ M-Na}_2\text{SO}_4$ ;  $0,01 \text{ M-CH}_3\text{COOH}$ ;  $0,01 \text{ M-CH}_3\text{COONa}$ . Štandardný roztok bol pripravený v roztoku  $0,1 \text{ M-HCl}$  z príslušných referenčných materiálov:  $100 \mu\text{g dm}^{-3} \text{Cd}$  a  $500 \mu\text{g dm}^{-3} \text{Pb}$ . V procese bola použitá modelová vzorka, ktorá slúžila na overenie správnej činnosti analyzátora. Bola pripravená 10násobným zriedením štandardného roztoku s  $0,1 \text{ M-HCl}$  ( $10 \mu\text{g dm}^{-3} \text{Cd}$ ,  $50 \mu\text{g dm}^{-3} \text{Pb}$ ).

Úprava elektródy: systém sa naplnil roztokom elektrolytu, štandardu a modelovej vzorky. Do cely sa vložila nová elektróda E56-LMF a cela sa pripojila na panel prístroja. Elektróda sa aktivovala pripojením  $-3000 \text{ mV}$  pri zapnutom čerpadle po dobu  $9 \text{ s}$  a po vypnutí čerpadla pri potenciáli  $-2000 \text{ mV}$  po dobu  $10 \text{ min}$ . Cez celu tiekol prúd, ktorého hodnota z počiatočného  $-2$  až  $-5 \text{ mA}$  pomaly poklesla na  $-0,5$  až  $-1 \text{ mA}$ . Cela sa potom po dobu  $1 \text{ min}$  premývala roztokom základného elektrolytu pri potenciáli  $-3000 \text{ mV}$ . Vykonali sa 3 prípravné merania na  $1 \text{ ml}$  modelovej vzorky pri štandardne nastavených ostatných parametroch.

Pre veľkú časť Štiavnického pohoria je charakteristické<sup>12</sup>, že je budované najmä trefohornými vulkanickými horninami premenenými hydrotermálnou činnosťou. Sulfatickým zvetrávaním dochádza k oxidácii sulfidov a následnému uvoľňovaniu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Výsledkom je znižovanie hodnôt pôdnej reakcie. Uvedenú skutočnosť potvrdzujú aj výsledky stanovenia pH (pH/KCl 3,68–5,52) v záujmových oblastiach, ktoré sú však bezprostredne situované do oblastí výskytu hydrotermálne premenených vulkanických hornín<sup>12</sup>. V našom prípade namerané hodnoty pH/KCl v dnových sedimentoch bansko-štiavnickej oblasti sa pohybovali v rozmedzí 5,6–6,9. V závislosti od meniacich sa fyzikálnych a chemických vlastností sedimentu sa menia aj väzby jednotlivých kontaminantov a následne aj ich migračné schopnosti, resp. vlastnosti toxikologické<sup>8,13</sup>. Väčšina ťažkých kovov intenzívne migruje v životnom prostredí pri pH < 7. V závislosti od podmienok sedimentácie sú potenciálne kontaminanty akumulované predovšetkým v miestach so slabou cirkuláciou vody, s vysokým podielom jemnozrnných ílovitých sedimentov s vysokým obsahom organickej hmoty.

Z odberu vzoriek sedimentov vybraných vodných nádrží bansko-štiavnického regiónu, sme zistili nasledovné koncentrácie rizikových ťažkých kovov: pre kadmium koncentrácie v rozmedzí 0,022–22,60 mg kg<sup>-1</sup> suchej hmoty; pre olovo 12,93–59,04 mg kg<sup>-1</sup> suchej hmoty; pre arzén 0,022–0,481 mg kg<sup>-1</sup> suchej hmoty; z odberových miest: Počúvadlo (pre Cd 0,022–0,054 mg kg<sup>-1</sup>, pre Pb 18,76 až 24,27 mg kg<sup>-1</sup>, pre As 0,022–0,104 mg kg<sup>-1</sup>), Malá Richňava (pre Cd 5,60–12,11 mg kg<sup>-1</sup>, pre Pb 12,93 až 44,43 mg kg<sup>-1</sup>, pre As 0,074–0,112 mg kg<sup>-1</sup>), Veľká Richňava (pre Cd 9,11–13,50 mg kg<sup>-1</sup>, pre Pb 13,01–19,95 mg kg<sup>-1</sup>, pre As 0,072–0,186 mg kg<sup>-1</sup>), Windsachte (pre Cd 6,06 až 22,60 mg kg<sup>-1</sup>, pre Pb 40,87–59,04 mg kg<sup>-1</sup>, pre As 0,069 až 0,481 mg kg<sup>-1</sup> suchej hmoty).

Vzorky sedimentov boli hodnotené podľa pokynu,

rozhodnutia a normy (tabuľka I). Zvýšenú pozornosť zo štúdia koncentrácií vybraných ťažkých kovov v sedimentoch vodných nádrží si zasluhuje predovšetkým kadmium a olovo. Podľa hodnotenia „Metodického pokynu Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 549/98-2“ (cit.<sup>7</sup>) kadmium prekročilo TV-cieľovú hodnotu zanedbateľného rizika v Malej Richňave (5,60–10,16 mg kg<sup>-1</sup> suchej hmoty), Veľkej Richňave (9,11–11,12 mg kg<sup>-1</sup>) a Windsachte (6,06–6,73 mg kg<sup>-1</sup>); MPC – maximálnu prípustnú hodnotu v Malej Richňave (12,11 mg kg<sup>-1</sup>), Veľkej Richňave (13,17–13,50 mg kg<sup>-1</sup>) a Windsachte (15,60–20,12 mg kg<sup>-1</sup>). Podobne podľa hodnotenia „Kanadskej normy pre sedimenty“ (cit.<sup>5</sup>), kadmium prekročilo A koncentráciu neohrozujúcu živé organizmy v Malej Richňave (5,60–10,16 mg kg<sup>-1</sup>), Veľkej Richňave (9,11 až 11,12 mg kg<sup>-1</sup>) a Windsachte (6,06–6,73 mg kg<sup>-1</sup>); hodnotu B koncentráciu ohrozujúcu živé organizmy v Malej Richňave (12,11 mg kg<sup>-1</sup>), vo Veľkej Richňave (13,17 až 13,50 mg kg<sup>-1</sup>) a Windsachte (15,60–22,60 mg kg<sup>-1</sup>). Podľa hodnotenia „Rozhodnutia Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky 531/1994-540“ (cit.<sup>10</sup>), kadmium prekročilo B\* koncentráciu ohrozujúcu živé organizmy v Malej Richňave (5,60–10,16 mg kg<sup>-1</sup>), vo Veľkej Richňave (9,11 až 11,12 mg kg<sup>-1</sup>) a Windsachte (15,60–22,60 mg kg<sup>-1</sup>). Podľa hodnotenia „Kanadskej normy pre sedimenty“ (cit.<sup>5</sup>), olovo prekročilo A hodnotu v Malej Richňave (32,85 až 44,43 mg kg<sup>-1</sup>) a Windsachte (40,26–59,04 mg kg<sup>-1</sup>). Podľa hodnotenia „Rozhodnutia Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky 531/1994-540“ (cit.<sup>10</sup>), olovo prekročilo hodnotu A\* koncentráciu neohrozujúcu živé organizmy vo Windsachte (58,12–59,04 mg kg<sup>-1</sup> suchej hmoty).

Najzávažnejším kontaminantom tuhej fázy sedimentu je kadmium a olovo<sup>14</sup>. Ako vyplýva zo samotnej geochemickej podstaty prvkov<sup>13</sup>, silnú preukaznú významnosť vykazujú spomedzi sledovaných prvkov kadmium, kde

Tabuľka I

Limitné hodnoty pre sledované prvky v sedimentoch podľa Metodického pokynu MŽP SR č. 549/98-2; Kanadskej normy pre sedimenty a Rozhodnutia MP SR 531/1994-540

Prvok	Metodický pokyn <sup>a</sup>		Kanadská norma <sup>b</sup>		Rozhodnutie <sup>c</sup>	
	MŽP SR 549/98-2	[mg kg <sup>-1</sup> sušiny]	pre sedimenty	[mg kg <sup>-1</sup> sušiny]	MP SR 531/1994-540	[mg kg <sup>-1</sup> sušiny]
As	TV	29,0	A	6,0	A*	29,0
	MPC	55,0	B	33,0	B*	30,0
Cd	TV	0,8	A	0,6	A*	0,8
	MPC	12,0	B	10,0	B*	5,0
Pb	TV	85,0	A	31,0	A*	58,0
	MPC	530,0	B	250,0	B*	150,0

<sup>a</sup> TV – cieľová hodnota zanedbateľného rizika, MPC – maximálna prípustná koncentrácia, <sup>b</sup> A – koncentrácie neohrozujúce živé organizmy, B – koncentrácie ohrozujúce živé organizmy, <sup>c</sup> A\* – koncentrácie neohrozujúce živé organizmy, B\* – koncentrácie ohrozujúce živé organizmy

tento rizikový prvok doprevádza, ako potvrdzujú viaceré štúdie, olovo skoro vo všetkých prírodných prostrediach. Pôvod týchto ťažkých kovov môžeme hľadať v miestnom geologickom podloží, ale aj vo výrazných minulých antropogénnych aktivitách (rozsiahla banská činnosť). Sediment je zložitým dynamickým systémom, v ktorom dochádza ku chemicko-fyzikálnym zmenám v dôsledku činnosti environmentálnych faktorov prírodného aj antropogénneho charakteru.

## Záver

Metóda galvanostatickej prietokovej coulometrie sa ukázala ako jednoduchá, rýchla a vhodná metóda na stanovenie vybraných ťažkých kovov vo vzorkách sedimentov. Metóda má dostatočne široký koncentračný rozsah a je dostatočne citlivá. Materiálové náklady na analýzy boli veľmi nízke a meranie procesu, vďaka počítačovému riadeniu bolo jednoduché a spoľahlivé. Z environmentálneho hľadiska možno sedimenty považovať za kvalitatívny indikátor stavu životného prostredia. V zmysle použitej metódy možno na sledovanom území vyčleniť výrazné stupne kontaminácie. Z aspektu potenciálneho vplyvu sedimentačného prostredia na životné prostredie možno uvažovať o väčšom negatívnom vplyve kadmia a olova na ekosystémy. Zaznamenali sme zvýšené koncentrácie týchto prvkov prekračujúce limitné koncentrácie vo vodných nádržiach Windsachta, kde sa odoberal dnový sediment z vypustenej nádrže, Veľká Richňava a Malá Richňava.

## LITERATÚRA

1. Beinrohr E., Střelec M., Čacho, F., Manová, A., Mocák J.: *ChEMagazín* 14, 10 (2006).
2. Beneš S.: *Obsahy a bilance prvku ve sférách životního prostředí*, Ministerstvo zemědělství ČR, druhé vydání, Praha 1994.
3. Bishop E.: *Coulometric Analysis* (Wilson C. L., Wilson D. W., ed.) Elsevier, Amsterdam 1975.
4. Cibulka J., Domažlická E., Kozák J., Kubizňáková J., Mader P., Machálek E., Maňkovská B., Musil J., Pařízek J., Píša J., Pohunková H., Reisnerová H., Svobodová Z. (ed.): *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*, 1. vyd. Academia, Praha 1991.
5. Kanadská norma pre sedimenty: *Canadian Sediment Quality Guideline for the Protection of Aquatic Life*, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg 2002.
6. Khun M., Jurkovič L., Urminská J.: *Slov. Geol. Magazine* 6, 17 (2000).
7. Metodický pokyn Ministerstva životného prostredia Slovenskej republiky č. 549/98-2 *na hodnotenie rizík zo znečistených sedimentov tokov a vodných nádrží*, Bratislava 1998.
8. Potančok V.: *Ekologické a veterinárne laboratória*, Spišská Nová Ves 1997.
9. Rapant S., Khun M., Jurkovič L., Letkovičová M.: *Slov. Geol. Magazine* 8, 137 (2002).
10. Rozhodnutie Ministerstva Pôdohospodárstva SR 531/1994-540 *o najvyšších prípustných hodnotách škodlivých látok v pôde a o určení organizácií oprávnených zisťovať skutočné hodnoty týchto látok*. Vestník MP, Bratislava 1994.
11. Sawidis T., Chettri M. K., Zachariadis G. A., Stratis J. A.: *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 32, 73 (1995).
12. Styk J.: *Dizertačná práca*. Slovenská poľnohospodárska univerzita, Nitra 2000.
13. Urminská J.: *Dizertačná práca*. Univerzita Komenského, Bratislava 2002.
14. Urminská J., Urminská D., Vollmannová A., Tóth T.: *FEBS J.* 276, supplement 1, 294 (2009)
15. Wen X., Allen H. E.: *Sci. Tot. Environ.* 227, 101 (1999).

**J. Urminská, J. Porhajašová, and P. Ondříšek**  
(*Department of Environmental Science and Zoology, Faculty of Agrobiological and Food Resources, Slovak Agronomical University, Nitra, Slovak Republic*): **Determination of Cd, Pb and As Concentrations by Flow Electrochemical Methods in Sediments from the Artificial Water Reservoirs of the Banská Štiavnica Region**

The sediment analyses were carried out by automatic flow coulometry with a much higher flow rate than in classical stripping voltammetry the concentrations of the above metal ions in the  $\text{mg dm}^{-3}$  range and a lower range in the calibrationless mode. The measured concentrations of Cd were 0.022–22.60  $\text{mg kg}^{-1}$  and those of Pb 12.93–59.04  $\text{mg kg}^{-1}$  in the water reservoirs.