



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Předmět: Analýza životního prostředí

prof. Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D.

Ing. Tomáš Šopík, Ph.D.

ADAPT UTB: **A**daptabilní, **D**igitální, **A**gilní, **P**rogresivní, **T**ransformace UTB ve Zlíně,
reg. č. NPO_UTB_MSMT-16585/2022

Studijní program: Management udržitelného rozvoje



Tomas Bata University in Zlín
Centre of Polymer Systems





Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Anotace předmětu

Studenti se seznámí se základními principy odběru vzorků a získají komplexní přehled metod fyzikální a chemické analýzy různých typů environmentálních matric. Dále se seznámí s principy stanovení nejběžnějších organických a anorganických polutantů ve vzorcích životního prostředí. Studenti také získají teoretické poznatky z oblasti problematiky biotransformace polutantů či odstraňování a stabilizace odpadů. Předmět rovněž zahrnuje seznámení s legislativními požadavky v oblasti životního prostředí.



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Osnova

1. **Principy analýz ŽP**
2. Legislativní ukotvení environmentálních analýz
3. Postupy sběru a úpravy vzorků
4. Chemické výpočty a jejich aplikace pro praxi
5. Metody stanovení základních fyzikálních charakteristik
6. Metody stanovení základních chemických charakteristik
7. Vybrané aspekty spektroskopických metod pro environmentální analýzu
8. Principy stanovení organických polutantů v environmentu
9. Principy stanovení anorganických polutantů v environmentu
10. Biotransformace polutantů v environmentu
11. Metody odstraňování a stabilizace odpadů v kontextu environmentálních analýz
12. Mikrobiologické analýzy
13. In vivo environmentální analýzy



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Doporučená literatura

- POPL, Milan, FÄHNRIK Jan. Analytická chemie životního prostředí 4. vyd. Praha VŠCHT 1999. ISBN 80-7080-336-3
- Chemický zákon ČR + související prováděcí předpisy a nařízení
- KLOUDA, Pavel. Moderní analytické metody. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2
- CHROMÝ, Vratislav. Management kvality v analytické a klinické chemii, 2009. ISBN 978-80-903732-6-6
- PATNAIK, Pradyot. Handbook of environmental analysis : chemical pollutants in air, water, soil, and solid wastes. 2nd ed. Boca Raton : CRC Press, 2010. ISBN 978-1-4200-6581-7
- MANAHAN, Stanley .E. Fundamentals of Environmental Chemistry. Boca Raton: Lewis Publishers, 2001. ISBN 1-56670-491-X



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Principy analýz ŽP

úvod do ŽP, polutant

Úvod do životního prostředí (ŽP)

Živé organismy (rostliny, živočichové včetně člověka) jsou v neustálém kontaktu se svým živým (biotickým) i neživým (abiotickým) okolím, které je zároveň jejich životním prostředím.

- podle zákona o životním prostředí č. 17/1992 Sb. je ŽP vše, co vytváří přirozené podmínky existence organismů včetně člověka a je předpokladem jejich dalšího vývoje

Životní prostředí je podle definice Ministerstva životního prostředí České republiky „systém složený z přírodních, umělých a sociálních složek materiálního světa, jež jsou nebo mohou být s uvažovaným objektem ve stálé interakci.

- vše, co vytváří přirozené podmínky existence organismů, včetně člověka a je předpokladem jejich dalšího vývoje

Členění složek životního prostředí

V životním prostředí můžeme od složek přírodních odlišit složky umělé, člověkem vytvořené.

a) neživé (anorganické) složky:

voda (hydrosféra)

půda (pedosféra)

ovzduší (atmosféra)

horninové podloží (litosféra)

b) živé (organické) složky:

organismy (biosféra, biocenóza, biomy)

Studiem vztahu organismů a životního prostředí obecně se zabývá ekologie, případně environmentalistika.

Problém (trvale) udržitelného rozvoje

Růst technických možností v posledních dvou stoletích.

- výměna starých, tradičních a ověřených způsobů života
- snadnější globalizovaná existenci
- závislost především na dříve nepředstavitelném využívání obnovitelných, ale hlavně neobnovitelných zdrojů planety
 - dříve rozhodovala o přežití národů znalost přírodních zákonů a dokonalé přizpůsobení životního stylu místním podmínkám
 - dnes převládá snaha přizpůsobit se přírodním podmínkám stále rostoucím nárokům obyvatel

Problém (trvale) udržitelného rozvoje

Nenapravitelné škody a nevratné změny – ohrožení dosaženého stupně blahobytu, samotnou existenci člověka.

- např. vyčerpání zdrojů by mohly vést ke katastrofám

Nezbytné respektovat a uchovat základní strukturu fungování živé přírody vytvořenou miliony let vývoje.

Světové společenství se shodlo na potřebě zajistit udržitelnost dalšího rozvoje technologií a využívání přírodního bohatství.

Půda – obecná charakteristika

Plocha 148 mil. Km²

Složitý systéme živých i neživých součástí.

- neživou složku půdy tvoří látky anorganické, organické
- organické jsou v různém stupni rozkladu, v poslední fázi vzniká humus

Vznik půdy:

- postupným zvětráváním povrchové vrstvy litosféry vlivem vzduchu, vody, mrazu, záření a činností organismů

Anorganické látky – pevná složka (zvětralá hornina), kapalná (půdní voda) i plynná (půdní vzduch).

Edafon - společenstvo organismů žijících v půdě.

Mikroorganismy v půdě: bakterie, kvasinky, plísně, některé řasy.

Půda – hlavní faktory znečišťování

Zdroje: ovzduší, dešťová voda, závlahy a imise.

- energetika, spalování fosilních paliv, nadměrná doprava, lidská sídla, neřízené skládky

Hlavním znečišťovatelem půdy je zemědělství.

- minerální hnojiva – působí negativně hlavně při nadměrném množství, kdy se vyplavují do půdy
- nadbytek hnojiv se hromadí v rostlinách, dostává se do potravin a negativně ovlivňuje zdraví člověka
- hnojiva se mohou vyplavovat i do okolních vod, narušují příjem vody a živin rostlinami

Půda – hlavní faktory znečišťování

Pesticidy

- v současnosti zakázané pesticidy (DDT, organofosfáty, rtuťová mořidla aj.)
- persistence v půdě
- působí na škůdce ale i na další organismy, zejména edafon
- kumulace v organismech
- při dlouhodobé používání pesticidů = rezistence

V současnosti aplikace selektivnějších pesticidů s rychlejší dobou rozkladu.

Jiné kontaminanty

- spad imisí
- např. těžké kovy (Pb, Hg, Cd, Cr, Ni, Mo, Zn)
- kyselá deště způsobují změnu chemických i fyzikálních vlastností půdy
- vyplavování živin, znehodnocování půd
- organické látky ropné povahy (VOC, PCB, PAU)

Půda – hlavní faktory znečišťování

Další faktory

- pojezdy těžkých strojů
- nadměrné hnojení a používání pesticidů
- pěstování monokultur
- pokles rozmanitosti krajiny a druhové diverzity
- šíření škůdců (často nemají přirozeného nepřitele)
- problémy velkochovů (zejména prasat): s tím souvisí i navazující problémy (např. kam s jedovatou kejdou, silný zápach v širokém okolí atd.)

Voda – obecná charakteristika

- nezbytná složkou života (buňka obsahuje až 96% vody)
- nezbytné rozpouštědlo a
- jedna z klíčových látek nutných pro existenci života na Zemi

Za normálního atmosférického tlaku voda taje při 0°C a vře při 100°C.

- převažuje volná nad chemicky vázanou
- v přírodě se téměř nikdy nevyskytuje chemicky čistá
- rozpuštěné minerální a jiné látky (chloridy, sírany, bromidy, uhličitany, soli Na, Mg, Ca, K)

Veškerá voda na Zemi tvoří tzv. hydrosféru (vodní obal planety).

- vodní plochy pokrývají asi 71% zemského povrchu
- obsahují přibližně 1,4 mld. km³ vody, z čehož pouze 3% tvoří voda sladká (vázaná převážně v antarktických ledovcích)

Voda – třídění

Podle obsahu solí:

- slaná
- sladká
- brakická

Podle místa výskytu:

- voda v ovzduší
- povrchová
- podpovrchová
- hlubinná

Podle využitelnosti člověkem:

- pitná (přímá konzumace, využívání v domácnostech)
- užitková (domácnosti, služby)
- technologická
 - průmysl, energetika, těžba surovin, zavlažování
 - ve světě se jedná o 50 – 80% celkové spotřeby

Voda – třídění

Nerovnoměrné rozložení vody ve světě

- nedostatek vody (zejména pitné)
- globálních problémů na Zemi

Hlavní problémy hospodaření s vodou vyplývají ze:

- změn vodního režimu v krajině (velkoplošné odvodňování, odtěžování lesů, regulace vodních toků, budování přehrad a vodních nádrží)
- stoupajících nároků na množství pitné a užitkové vody (nárůst počtu obyvatel)

Znečišťování vody

- bodové neboli lokální (z lidských sídel, průmyslových podniků, zemědělských velkochovů)
- plošné (splachy hnojiv a pesticidů z rozsáhlých lánů)
- extrémní (havárie)

Voda – hlavní faktory znečišťování

- vypouštěním splaškových vod a chemických látek z továren
- vyluhováním látek z půdy
- znečišťujícími látkami obsaženými v dešťových srážkách a tajícím sněhu

Znečišťování postihuje jak vodu sladkou, tak v mořích či oceánech.

- průmysl (chemický, energetický, potravinářský, textilní, kožedělný, papírenský, těžební – těžba kovů a surovin atd.)
- zemědělství (velkochovy hospodářských zvířat, přehnojování půd, úniky silážních šťáv atd.)
- odpadní vody z domácností

Voda – hlavní faktory znečišťování

Radioaktivní záření

- pochází z imisí
- hornin a půdy
- těžby a úpravy uranových rud

Setrvávají v prostředí jako následek:

- pokusných jaderných výbuchů
- po haváriích jaderných elektráren
- uvolňováním chybně uloženého jaderného odpadu

Voda – hlavní faktory znečišťování

Tepelné znečištění

- vzniká jako odpadní teplo z chladicí vody
- jaderné a tepelné elektrárny, hutě a další průmyslové provozy
- způsobuje snížení obsahu kyslíku ve vodě (negativně ovlivňuje řadu organismů v ní žijících)
- výpar z teplé vody ovlivňuje i místní klima (vzniká více mlh)

Voda – hlavní faktory znečišťování

Mechanické znečištění

- částice (nemusí být toxické)
- ucpávají potrubí či filtry v úpravnách vod
- zanáší vodní toky a nádrže
- při přívalových deštích negativně ovlivňuje jejich funkci a přispívá k povodním
- kaly z průmyslu
- částice odplavené z půdy vodní erozí nebo splavené při těžbě a úpravě nerostů

Voda – chemické faktory znečišťování

- chemické látky pronikající do vody z průmyslu, zemědělství, lidských sídel

K nejnebezpečnějším náleží:

Ropa

- do vodních zdrojů se dostává přímo nebo průsakem z půdy
- 1 litr ropných látek znehodnotí až 1 mil. litrů vody; v ČR to činí až 11 000 000 kg za rok
- může na povrchu vody vytvořit souvislý ropný film
 - brání výměně plynů, poškozuje organismy ve vodě žijící, slepuje peří a srst živočichů, vede až k jejich úhynu (např. ryby)
- zvláště nebezpečné jsou havárie velkých tankerů a u ropných těžebních věží (např. Mexický záliv 2010)

Voda – chemické faktory znečišťování

PCB (polychlorované bifenyly)

- dříve obsažené v mazadlech, nátěrových hmotách, hydraulických kapalinách
- v současnosti jsou tyto látky již zakázané
- stabilní a na dlouhou dobu ovlivní všechny složky ŽP
- kumulace v mase (např. rybožravých ptáků a tuleňů)
- s živočišnou potravou se dostávají do lidského organismu
- silně patogenní

Detergenty

- obsažené v čistících a mycích prostředcích obsahujících i fosforečnany
- vytvářejí na vodní hladině pěnu
 - brání výměně plynů, odmašťuje peří vodních ptáků
- jedovaté pro vodní organismy

Voda – chemické faktory znečišťování

Těžké kovy

- vypouštění odpadů ze vzdušných imisí, ze skládek a splachy z půdy
- řekami se mohou dostávat až do moří (ročně až 2 330 000 tun olova a 7 000 tun rtuti)
- vysoká koncentrace je hlavně v mělkých mořích (Černé, Baltské, Jaderské)
- těžké kovy se kumulují v tělech ryb, vodních ptáků a savců
- na konci potravního řetězce se ale dostávají i do těla člověka
 - (známá tzv. minamatská nemoc v Japonsku – 160 mrtvých lidí otrávených požíváním jedovatých ryb v mělkém zálivu Minamata)

Voda – chemické faktory znečišťování

Hnojiva a pesticidy

- splach z půdy
- znečišťují toky a nádrže
- z hnojiv jsou nebezpečné hlavně dusičnany a fosforečnany
- při nadbytku a v teplém počasí způsobují tzv. eutrofizaci vody (množení sinic = tzv. vodní květ)
 - odumírání fytoplanktonu, rozvoj hnilobných procesů, pokles obsahu kyslíku
 - důsledkem je úhyn zooplanktonu, ryb, u člověka vyvolává alergie a kožní choroby
- dusičnany působí oxidaci železa v hemoglobinu a vzniklý methemoglobin neumožňuje přenos kyslíku
 - velmi citliví jsou kojenci, pro které může být v jednom litru pitné vody obsaženo max. 15 mg, pro dospělého pak 50 mg

Voda – biologické faktory znečišťování

Množství znečišťujících organických látek ve vodě se udává jako BSK₅ (biologická spotřeba kyslíku za dobu pěti dní).

- zejména fekálie, močůvka, hnijící organická hmota, silážní šťávy atd.

V posledních letech dochází vlivem recese řady podniků

- využíváním ekologicky šetrnějších technologií
- čištění odpadních vod

Voda – biologické faktory znečišťování

Neuvážené zásahy v krajině

- např. ve starověku zavlažování mořskou vodou u Eufratu a Tigridu

Vysoušení krajiny

- masivně po druhé světové válce při tzv. melioracích
- výrazné změny druhové i biotopové diverzity
- mokřady náleží k celosvětově nejohroženějším ekosystémům

Zkracování a regulace vodních toků

- napřimování toků, vybetonování koryt, vykácení břehových porostů
- způsobuje zrychlení odtoku vody z krajiny
- omezení samočisticí schopnosti vody a její okysličování

Ovzduší – obecná charakteristika

„atmos“ – pára + „sphaira“ – obal

Zemská atmosféra tvoří plynný obal, který obklopuje zemský povrch.

- vzdálenost přibližně 560 km
- naprostá většina plynné hmoty (co do hmotnosti) se nachází v její nejspodnější vrstvě. Přibližně 50% celkové hmoty je obsaženo do výšky 5 500 m

Vlastnosti atmosféry

- (teplota, tlak, hustota, vlhkost, chemické složení aj.) výrazná závislost na výšce
- celková hmotnost atmosféry $5,14 \cdot 10^{15}$ t (miliontina hmotnosti Země)
- průměrná teplota 270 °K (17 °C)
- v rovníkových oblastech je + 26 až + 27 °C
- na severním pólu – 23 °C
- střední atmosférický tlak p nad povrchem zemským u hladiny moře je 101325 Pa = 1 013,25 mbar

Ovzduší – obecná charakteristika

Troposféra (do 5 km) – nejnižší atmosféra

- teplota klesá s výškou ohraničenou pevninou nebo mořskou hladinou dole a tropopauzou nahoře

Stratosféra (5 až 45 km) - oblast nad troposférou

- teplota roste až o 90°C s výškou

Mezoférou (45 až 80 km) – částí mezi stratosférou a termosférou (ionosférou)

- teplota opět klesá až na – 80°C

Termosféra (ionosféra) – nad 80 km až do 500-1000 km

- teplota opět s narůstající výškou stoupá, polární záře se objevuje od výšek nad 100 km

Exosféra – nejvyšší vrstva atmosféry sahající do 10–35 tis. km

- plynule navazuje na meziplanetární prostor, gravitace Země nedokáže molekuly plynu trvaleji udržet

Ovzduší – složení

Makrokomponenty

- N₂ (78,09 %); O₂ (20,94 %); Ar (0,93 %) dohromady tvoří 99,96 %

Mikrokomponenty

- CO₂ (360 ppm) 0,036 %; Ne (18 ppm); He (5,2 ppm); CH₄ (1-2 ppm); CO, H₂S, NO₂ (0,001 – 0,1 ppm)

Vodní pára , vodní částice nebo ledové částice

- obsah 0,1 % (pouště - 4% deštné pralesy)

Aerosolové částice

- pevné nebo kapalné částice rozptýlené (suspendované) v plynu
- biogenní:
 - půdní a prachové částičky, krystalky mořských solí, saharský písek, částice z vulkanické činnosti, pylová zrna, spory, bakterie, semínka apod.
- antropogenní:
 - z dopravy, spalovacích procesů, důlní činnosti, zemědělství

Ovzduší – hlavní faktory znečišťování

Tepelné znečištění atmosféry

- zvláště nad velkými městy a průmyslovými centry
 - znečišťující látky vypouštěné ze zdrojů do ovzduší se nazývají emise (mohou být různého skupenství)
 - pokud reagují s přirozenými složkami vzduchu (včetně vodní páry), za působení energie slunečního záření a dalších vlivů se mění v imise
 - imise jsou transportovány prouděním vzduchu na velké vzdálenosti
-
- průmyslová odvětví (hutnictví a energetika)
 - doprava
 - lokální topeniště

Ovzduší – plynné emise

Oxidy dusíku (NO_x)

- vznikají zejména při spalování v elektrárnách a v motorech vozidel
- místa se silným silničním provozem
- nebezpečí: mají vliv na ubývání ozonoféry, vyvolávají smog a spolupůsobí při vzniku kyselých dešťů

Ovzduší – plynné emise

Oxid siřičitý (SO₂)

- spalování fosilních paliv
- reakcí s kyslíkem a vodou vzniká slabá kyselina sírová vyvolávající tzv. kyselé deště
 - urychlují korozi kovů, naleptávání staveb a soch
 - u člověka poškozují sliznice, snižují imunitu, vyvolávají záněty (např. spojivek)
- dopady vysokých koncentrací ovlivňují všechny složky ŽP
 - odumírání jehličnatých lesů – v ČR od 70. let 20. století; poškozeno až 60% těchto společenstev
- rozkládá chlorofyl
- mění chemické vlastnosti půdy
 - snížená dostupnost živin, poškození původních mykorrhizních hub a edafonu
 - snížení výnosů u rostlin a snížení odolnosti vůči chorobám
- v posledních desetiletích došlo vlivem odsíření a zlepšení výrobních technologií ke snížení SO₂

Ovzduší – plynné emise

Výfukové plyny

- spalování pohonných hmot
- negativně působí hlavně v místech s hustou dopravou
- vzniká zejména oxid uhelnatý (CO), v menší míře uhlovodíky (NO_x) a oxid siřičitý (SO₂)
- CO vzniká přibližně z poloviny v dopravě, zbytek při spalovacích procesech
- vysoká koncentrace zamezuje přenos kyslíku (karboxyhemoglobin)
- nadměrné množství uhlovodíků spolupůsobí při tvorbě fotochemického smogu
- mnohé druhy uhlovodíků jsou karcinogenní
- vysoká koncentrace v místech s nadměrným dopravním zatížením

Ovzduší – emise

Freony (CFC)

- deriváty uhlovodíků obsahujících chlor (Cl) a fluor (F)
- hlavní zdroj při výrobě chladírenských zařízení, plastů a sprejů
- narušují ozonoféru (vyšší dopad UV záření na zem)
- jde o velmi stálé látky (ovzduší vydrží desítky let)
- v posledních desetiletích je ve vyspělých zemích používání freonů zakázáno

Ozón (O₃)

- vzniká fotochemickými reakcemi kyslíku a NO_x
- způsobuje rozklad chlorofylu u rostlin a u člověka poškozuje sliznice očí a dýchacích

Metan (CH₄), amoniak (NH₃) sulfany (SO₄²⁻)

- rozklad organické hmoty (velkochovy zvířat)

Formaldehyd

- dřevotřísky, koberce a textilie

Ovzduší – pevné emise

Mechanické znečištění

- v místech vysoké koncentrace lokálních topenišť při spalování nekvalitního uhlí
- těžba a úprava surovin (např. v lomech)
- výroba (např. hutě, vápenky, cementárny, ocelárny atd.)

- modernější, dokonalejší a ekologicky šetrnější technologie
- pokles emisí

Vznik pevných emisí chemickým působením

- uvolnění řady nebezpečných sloučenin a toxických kovů
- kadmium (Cd)
 - spalování uhlí, výroba fosforečných hnojiv
 - karcinogenní (ukládá se v játrech a ledvinách)
- Rtuť (Hg)
 - spalování uhlí
 - dříve se používala i jako mořidlo obilí a přidávala se do benzínu (antidetonační přísada)

Ovzduší – radioaktivní znečištění

Přirozené zdroje

- kosmické záření a rozpadající se radioizotopy v půdě a horninách

Lidská aktivita

- těžba, zpracování, testy jaderných zbraní

V ČR jsou v mnoha místech zvýšené koncentrace radonu.

- např. Karlovarsko, Liberecko, Jablonecko, jižní Čechy
- vysoké koncentrace způsobují mj. rakovinu plic

Katastrofální zvýšení

- např. při haváriích jaderných elektráren (Černobyl 1986, Fukušima 2011)

Radioizotopy vznikají i při spalování uhlí a využíváním odpadních popílků, z nichž se vyrábí panely.

Ovzduší – smog

Název pochází z anglických smoke (kouře) a fog (mlha).

- směs pevných, kapalných a plynných částic rozptýlených ve vzduchu

Fotochemický smog (Los Angeles, též oxidační)

- obsahuje hlavně NO_x, ozón a uhlovodíky
- vzniká v místech velké koncentrace automobilové dopravy
- velké městské aglomerace (Mexico City, Tokio, Atény)

Kyselý smog (londýnský, též redukční)

- obsahuje zejména SO₂ a popílek s těžkými kovy
- spalování nekvalitních fosilních paliv
- pojmenování podle události v Londýně (1952 zemřelo 4 000 lidí kvůli extrémně vysoké koncentraci SO₂, sazí a popílku)
- Ostravsko, Třinecko aj.

Kombinovaný smog

- vysoké koncentrace imisí nastávají zejména na podzim a v zimě při tzv. inverzích
- v údolích, časté v našich městech (Praha, Rychnov, Plzeň, Ostravsko)

Polutant – obecná charakteristika

- plynná, tekutá či pevná chemická látka znečišťující životní prostředí
- tato látka má v určitých koncentracích a délce působení škodlivý až zhoubný účinek pro živé organismy
 - znečišťující látky
 - převážně chemické a jiné látky
 - svou přítomností v daném prostředí mají škodlivé účinky na lidské zdraví nebo životní prostředí

Nejčastěji se tento pojem používá vzhledem k znečištění ovzduší nebo znečištění vody, ale také při kontaminaci půdy nebo v některých případech i při kontaminaci potravin.

Perzistentní organické polutanty (POPs)

- organické sloučeniny, odolné vůči degradaci životního prostředí prostřednictvím chemických, biologických a fotolytických procesů
- toxické chemikálie
- „věčné chemikálie“
- transportovány větrem a vodou
- pesticidy, insekticidy, rozpouštědla, léčiva a průmyslové chemikálie
- aldrin, chlordan, dieldrin, endrin, heptachlor, HCB, mirex, toxafen, PCB, DDT, dioxiny, polychlorované dibenzofurany

Stockholmská úmluva o perzistentních organických polutantech (2001).

POPs – zdroje

Bodové zdroje – zdroje, které mohou být identifikovány a lokalizovány

- komín elektrárny, domácí topeniště
- radioaktivní znečištění při nehodě jaderné elektrárny
- ropná rafinerie, z níž unikla odpadní voda

Difúzní zdroje – není je možné přesně identifikovat

- aplikace hnojiv a jejich následné vymývání do povrchových vod
- skládky odpadu a jejich emise metanu do atmosféry

POPs – transport

Probíhá neustálý transport chemických látek mezi environmentem: atmosférou, hydrosférou, lithosférou.

Během tohoto transportu dochází ke změně koncentrace chemické látky (ředění, zakoncentrování).

Hlavní cesty rozšíření polutantů jsou v environmentu voda a atmosféra.

- těkavé sloučeniny se rozptylují atmosférou
- pevné částice se transportují atmosférou i na dlouhé vzdálenosti
- nerozpustné pevné organické látky se rozptylují ve vodě

Pro vyjádření vztahu mezi expozicí a množstvím polutantu v organismu se používají charakteristiky:

- bioakumulace, biokoncentrace, bioobohacování

Biokoncentrace

Ve vodní toxikologii je biokoncentrace akumulací vodou přenášené chemické látky v organismu vystaveném vodě.

Existuje několik způsobů, jak měřit a posuzovat biokoncentraci.

- rozdělovací koeficient oktanol-voda (KOW)
- biokoncentrační faktor (BCF)
- bioakumulační faktor (BAF)
- biota-sedimentový akumulací faktor (BSAF)

Každý z nich lze vypočítat buď pomocí empirických dat nebo měření, stejně jako z matematických modelů.

Biokoncentrace

Biokoncentrační faktor lze také vyjádřit jako poměr koncentrace chemické látky v organismu ke koncentraci chemické látky v okolním prostředí.

- BCF je míra rozsahu chemického sdílení mezi organismem a okolním prostředím

BCF se často vyjadřuje v jednotkách litr na kilogram (poměr mg chemické látky na kg organismu k mg chemické látky na litr vody).

Čím nižší je rozpustnost organické chemické látky ve vodě, tím větší je schopnost látky se akumulovat v živém organismu (tuková tkáň) a tím je vyšší potenciál toxicity dané látky.

Bioakumulace

Bioakumulace je postupné hromadění látek v organismu.

K bioakumulaci dochází, když organismus absorbuje látku rychleji, než je rychlost, při které se látka ztrácí nebo eliminuje katabolismem a vylučováním. Čím delší je biologický poločas toxické látky, tím větší je riziko chronické otravy, i když hladiny toxinu v životním prostředí nejsou příliš vysoké.

Toxicita vyvolaná kovy je spojena s bioakumulací a biomagnifikací.

- ukládání nebo příjem kovů rychleji než rychlost, kterou organismus metabolizuje a vylučuje, vede k akumulaci tohoto kovu

Příjem chemikálií organismem může probíhat dýcháním, vstřebáváním kůží nebo polykáním.

- proces bioakumulace je přirozeně nezbytný pro růst a vývoj organismu
- může však docházet i k hromadění škodlivých látek

Bioobohacování

Bioobohacování je zvýšení koncentrace látky, např. pesticidu, v tkáních organismů na postupně vyšších úrovních v potravním řetězci.

Toto zvýšení může nastat v důsledku:

- perzistence – kde látka nemůže být rozložena environmentálními procesy
- energetika potravního řetězce – kde se koncentrace látky postupně zvyšuje, jak se pohybuje po potravním řetězci nahoru
- nízká nebo žádná rychlost vnitřního odbourávání nebo vylučování látky – hlavně kvůli nerozpustnosti ve vodě
- nárůst koncentrace látky (x) v potravním řetězci

Například koncentrace DDT v ppm se zvyšuje s trofickou úrovní.

- koncentrace se hromadí v tuku a tkáni organismu
- predátoři hromadí vyšší úrovně než kořist



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Použitá literatura

Jitka Málková, Životní prostředí. 2013. Skripta pro obor Pedagogika předškolního věku. 85 stran. Univerzita Palackého Olomouc

Pollutant [online], [cit. 2. 2. 2023], Dostupné z WWW <https://nano4house.cz/pojem/polutant/>

Persistent organic pollutant [online], [cit. 2. 2. 2023], Wikipedie. Dostupné z WWW: https://en.wikipedia.org/wiki/Persistent_organic_pollutant

Biomagnification [online], [cit. 2. 2. 2023], Wikipedie. Dostupné z WWW: <https://en.wikipedia.org/wiki/Biomagnification>

Bioaccumulation [online], [cit. 2. 2. 2023], Wikipedie. Dostupné z WWW: <https://en.wikipedia.org/wiki/Bioaccumulation>

Bioconcentration [online], [cit. 2. 2. 2023], Wikipedie. Dostupné z WWW: <https://en.wikipedia.org/wiki/Bioconcentration>



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Analýza životního prostředí

prof. Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D.

Ing. Tomáš Šopík, Ph.D.

ADAPT UTB: Adaptabilní, Digitální, Agilní, Progresivní, Transformace UTB ve Zlíně,
reg. č.

NPO_UTB_MSMT-16585/2022



Tomas Bata University in Zlín
Centre of Polymer Systems



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Osnova

1. Principy analýz ŽP
2. **Legislativní ukotvení environmentálních analýz**
3. Postupy sběru a úpravy vzorků
4. Chemické výpočty a jejich aplikace pro praxi
5. Metody stanovení základních fyzikálních charakteristik
6. Metody stanovení základních chemických charakteristik
7. Vybrané aspekty spektroskopických metod pro environmentální analýzu
8. Principy stanovení organických polutantů v environmentu
9. Principy stanovení anorganických polutantů v environmentu
10. Biotransformace polutantů v environmentu
11. Metody odstraňování a stabilizace odpadů v kontextu environmentálních analýz
12. Mikrobiologické analýzy
13. In vivo environmentální analýzy



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Doporučená literatura

- Zákon č. 350/2011 Sb. Zákon o chemických látkách a chemických směsích a o změně některých zákonů (chemický zákon)
- Zákon č. 254/2001 Sb. Zákon o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon)
- Zákon č. 201/2012 Sb. Zákon o ochraně ovzduší
- REACH
- příslušná legislativa



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Legislativní ukotvení environmentálních analýz

zákony, REACH, ISO

Právní předpis

Právní předpis je pramen práva (normativní právní akt).

- jednostranně vydán orgánem veřejné moci
- obsahuje jednu, zpravidla ale více právních norem jako obecně závazných pravidel chování nebo jejich složek

Písemný dokument - z hlediska typu jako pramen práva tvoří psané právo.

Vyhlášení právního předpisu předem stanoveným způsobem je nutnou podmínkou jeho platnosti - publikace.

- každý má možnost se s právním předpisem předem seznámit
- dodržování zásady *ignorantia legis non excusat* (neznalost zákona neomlouvá)
- nemyslitelná platnost nevyhlášeného právního předpisu

Zákon č. 350/2011 Sb. – chemický zákon

§ 1 Zákon o chemických látkách a chemických směsích a o změně některých zákonů

Zpracovává příslušné předpisy Evropské unie, navazuje na přímo použitelné předpisy Evropské unie a upravuje:

a) práva a povinnosti právnických osob a podnikajících fyzických osob při

1. výrobě, klasifikaci, zkoušení nebezpečných vlastností, balení, označování, uvádění na trh, používání, vývozu a dovozu chemických látek nebo látek obsažených ve směsích nebo předmětech
2. klasifikaci, zkoušení nebezpečných vlastností, balení, označování a uvádění na trh chemických směsí na území České republiky

Zákon č. 350/2011 Sb. – chemický zákon

§ 1 Zákon o chemických látkách a chemických směsích a o změně některých zákonů

b) správnou laboratorní praxi

c) působnost správních orgánů při zajišťování ochrany před škodlivými účinky látek a směsí

Zákon č. 350/2011 Sb. – chemický zákon

§ 2 Vztahuje se na látky, látky obsažené ve směsi nebo předmětu a směsi.

V evidenci látek a směsí vyvezených z území České republiky a dovezených na území České republiky se vedou rovněž přípravky na ochranu rostlin a pomocné prostředky na ochranu rostlin podle právních předpisů upravujících uvádění přípravků na ochranu rostlin a pomocných prostředků na ochranu rostlin na trh.

Oznamovací povinnost podle tohoto zákona se vztahuje rovněž na povolené biocidní přípravky podle zákona upravujícího dodávání biocidních přípravků na trh.

Zákon č. 350/2011 Sb. – chemický zákon

§ 17 Správná laboratorní praxe

Správnou laboratorní praxí se pro účely tohoto zákona rozumí systém zabezpečování jakosti týkající se organizačního procesu a podmínek, za kterých se plánují, provádějí, sledují, zaznamenávají, archivují a oznamují neklinické studie bezpečnosti látky a směsi pro zdraví a životní prostředí.

Prováděcí právní předpis stanoví zásady správné laboratorní praxe.

Zákon č. 350/2011 Sb. – chemický zákon

§ 21 Zkoušení látky a směsi

Zkoušení nebezpečných vlastností látky nebo směsi se pro účely tohoto zákona provádí u látky a směsi ve stavu, v jakém se vyrábějí nebo uvádějí na trh.

Osoba, která provádí zkoušení nebezpečných vlastností látky nebo směsi, je povinna při předkládání výsledků takového zkoušení písemně potvrdit, že zkoušky byly provedeny v souladu se zásadami.

Zákon č. 350/2011 Sb. – chemický zákon

§ 23 Orgány státní správy

Státní správu v oblasti uvádění látek nebo látek obsažených ve směsích a v předmětech na trh nebo jejich používání a v uvádění směsí na trh nebo jejich používání podle tohoto zákona vykonávají:

- a) Ministerstvo životního prostředí,
- b) Ministerstvo zdravotnictví,
- c) Ministerstvo průmyslu a obchodu,
- d) Ministerstvo obrany,
- e) Česká inspekce životního prostředí,
- f) krajské hygienické stanice,
- g) celní úřady,
- h) Státní úřad inspekce práce,
- i) Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský.

Zákon č. 350/2011 Sb. – chemický zákon

§ 24 Ministerstvo životního prostředí

- a) je ústředním orgánem státní správy v oblasti ochrany životního prostředí před škodlivými účinky látek, směsí nebo látek obsažených ve směsích a předmětech
- b) je ústředním kontaktním místem v souladu s přímo použitelnými předpisy Evropské unie za účelem poskytování poradenství výrobcům, dovozcům, následným uživatelům a dalším zúčastněným osobám ohledně jejich povinností a odpovědnosti podle těchto nařízení

Zákon č. 350/2011 Sb. – chemický zákon

§ 24 Ministerstvo životního prostředí

- c) vykonává státní dozor v oblasti ochrany životního prostředí před škodlivými účinky látek, směsí nebo látek obsažených ve směsích nebo předmětech, vyráběných, uváděných na trh nebo používaných
- d) vydává a zrušuje osvědčení o dodržování zásad podle § 19 odst. 1 a § 20 odst. 4
- e) vede seznam držitelů osvědčení o dodržování zásad a zveřejňuje jej ve Věstníku Ministerstva životního prostředí

Zákon č. 350/2011 Sb. – chemický zákon

§ 27 Česká inspekce životního prostředí

- a) kontroluje, jak jsou výrobci, dovozci, následnými uživateli, distributory a dodavateli předmětů dodržována ustanovení tohoto zákona, právních předpisů vydaných k jeho provedení, přímo použitelných předpisů Evropské unie a rozhodnutí správních orgánů podle tohoto zákona
- b) ukládá pokuty za porušení povinností podle tohoto zákona, právních předpisů vydaných k jeho provedení, přímo použitelných předpisů Evropské unie a rozhodnutí správních orgánů podle tohoto zákona

REACH

REACH je zkratka pro chemickou politiku Evropské unie – the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals.

- registrace, evaluace (hodnocení), autorizace a omezování chemických látek

Platnost 1. června 2007 na základě nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 z 18. prosince 2006.

- látky vyráběné v EU nebo do ní dovážené v množství větším než 1 tona ročně
- nahrazení několik desítek starých právních předpisů = nejsložitějších nařízení Evropské unie
- za registraci látek zodpovědní jejich výrobci a dovozci
- evaluaci provádí Evropská agentura pro chemické látky
- autorizaci vydává Evropská komise

REACH - implementace

Komise členských států Evropská agentura pro chemické látky se dohodla na svém zasedání 7. a 8. října v Helsinkách na tom, že 14 chemických látek vzbuzující značné znepokojení se stane předmětem autorizace.

Následně 28. října 2008 Evropská agentura pro chemické látky (ECHA) zveřejnila oficiální seznam 15 kandidátních nebezpečných chemikálií pro autorizaci v rámci směrnice REACH.

V lednu 2009 Evropská agentura pro chemické látky vybrala 7 prioritních nebezpečných chemikálií na prioritní seznam látek pro autorizaci.

- hexabromocyklododekan (HBCD), chlorované parafíny s krátkým řetězcem (SCCPs), tři ftaláty (DEHP, DBP, BBP), xylénové pižmo a diaminodifenyletan (DMA)

REACH - právo na informace pro spotřebitele

- povinnost poskytovat spotřebitelům informace o výskytu nebezpečnějších látek zařazených na kandidátní listinu („látek vzbuzujících mimořádné obavy“)
- karcinogenní, mutagenní, reprotoxické, perzistentní, bioakumulativní a toxické
- spotřebitelé tedy mohou od prosince 2008 požadovat informace o obsahu látek vzbuzujících mimořádné obavy a při nákupu se pak vyhnout zboží s některou nebezpečných látek

Testování v praxi v roce 2009 sdružením Děti Země.

- zaslání desítkám významných prodejců dotazy na obsah látek vzbuzujících mimořádné obavy
- vůbec neodpověděly: Hornbach, Asko nábytek, Koberce Trend, Svět koberců, Kik textil, Rossmann
- formální odpověď neodpovídající na otázku: Tesco, Electro World, Billa, Lidl
- neprodávají: Globus, OBI, Baumax
 - (laboratorní analýzy odhalily reprotoxické ftaláty či vysoce perzistentní a bioakumulativní bromovaný zpomalovač hoření (hexabromocyklododekan)

Zákon č. 201/2012 Sb. – Zákon o ochraně ovzduší

- předcházení znečišťování ovzduší a snižování úrovně znečišťování tak, aby byla omezena rizika pro lidské zdraví způsobená znečištěním ovzduší
- snížení zátěže životního prostředí látkami vnášenými do ovzduší a poškozujícími ekosystémy
- vytvoření předpokladů pro regeneraci složek životního prostředí postižených v důsledku znečištění ovzduší

Tento zákon zapracovává příslušné předpisy Evropské unie a upravuje:

- přípustné úrovně znečištění a znečišťování ovzduší
- způsob posuzování přípustné úrovně znečištění a znečišťování ovzduší a jejich vyhodnocení
- nástroje ke snižování znečištění a znečišťování ovzduší
- práva a povinnosti osob a působnost orgánů veřejné správy při ochraně ovzduší

Zákon č. 201/2012 Sb. – Zákon o ochraně ovzduší

Tento zákon se nevztahuje na vnášení radionuklidů do ovzduší, na zdolávání požárů a na práce při odstraňování následků nebezpečných epidemií, živelních pohrom i jiných mimořádných událostí, prováděné podle jiných právních předpisů.

- ovzduším vnější ovzduší v troposféře
- znečišťující látkou každá látka, která svou přítomností v ovzduší má nebo může mít škodlivé účinky na lidské zdraví nebo životní prostředí anebo obtěžuje zápachem
- znečišťováním (emisí) vnášení jedné nebo více znečišťujících látek do ovzduší

Zákon č. 201/2012 Sb. – Zákon o ochraně ovzduší

- úrovní znečištění hmotnostní koncentrace znečišťující látky v ovzduší (imise) nebo její depozice na zemský povrch za jednotku času
- stacionárním zdrojem ucelená technicky dále nedělitelná stacionární technická jednotka nebo činnost, které znečišťují nebo by mohly znečišťovat, nejde-li o stacionární technickou jednotku používanou pouze k výzkumu, vývoji nebo zkoušení nových výrobků a procesů
- mobilním zdrojem se rozumí samohybná a další pohyblivá, případně přenosná technická jednotka vybavená spalovacím motorem, pokud tento slouží k vlastnímu pohonu nebo je zabudován jako nedílná součást technologického vybavení

Zákon č. 254/2001 Sb. – vodní zákon

Zákon o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon)

§ 1

- chránit povrchové a podzemní vody, jako ohrožené a nenahraditelné složky životního prostředí
- stanovení podmínek pro hospodárné využívání vodních zdrojů
- zachování vodních zdrojů a předejití stavu nedostatku vody
- zachování i zlepšení jakosti povrchových a podzemních vod

Zákon č. 254/2001 Sb. – vodní zákon

Zákon o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon)

§ 1

- vytvořit podmínky pro snižování nepříznivých účinků povodní a sucha
- zajistit bezpečnost vodních děl v souladu s právem Evropských společenství
- přispívat k zajištění zásobování obyvatelstva pitnou vodou
- ochrana vodních ekosystémů a na nich přímo závislých suchozemských ekosystémů

Zákon č. 254/2001 Sb. – vodní zákon

§ 2 Vymezení pojmů

- Povrchovými vodami jsou vody přirozeně se vyskytující na zemském povrchu; tento charakter neztrácejí, protékají-li přechodně zakrytými úseky, přirozenými dutinami pod zemským povrchem nebo v nadzemních vedeních.
- Podzemními vodami jsou vody přirozeně se vyskytující pod zemským povrchem v pásmu nasycení v přímém styku s horninami; za podzemní vody se považují též vody protékající podzemními drenážními systémy a vody ve studních.
- Vodním útvarem je vymezené významné soustředění povrchových nebo podzemních vod v určitém prostředí charakterizované společnou formou jejich výskytu nebo společnými vlastnostmi vod a znaky hydrologického režimu.

Zákon č. 254/2001 Sb. – vodní zákon

§ 2 Vymezení pojmů

- Útvar povrchové vody je vymezené soustředění povrchové vody v určitém prostředí, například v jezeru, ve vodní nádrži, v korytě vodního toku.
- Silně ovlivněný vodní útvar je útvar povrchové vody, který má v důsledku lidské činnosti podstatně změněný charakter.
- Umělý vodní útvar je vodní útvar povrchové vody vytvořený lidskou činností.

Zákon č. 254/2001 Sb. – vodní zákon

Práva k vodám a právní povaha vod

- Povrchové a podzemní vody nejsou předmětem vlastnictví a nejsou součástí ani příslušenstvím pozemku, na němž nebo pod nímž se vyskytují.
- Za povrchové a podzemní vody se nepovažují vody, které byly z těchto vod odebrány.

§ 4

- Na přírodní léčivé zdroje a zdroje přírodních minerálních vod, o nichž bylo vydáno osvědčení podle zvláštního zákona, se tento zákon vztahuje, jen pokud tak výslovně stanoví.
- Důlní vody se pro účely tohoto zákona považují za vody povrchové, popřípadě podzemní a tento zákon se na ně vztahuje, pokud zvláštní zákon nestanoví jinak.

Zákon č. 334/1992 Sb.

Zákon České národní rady o ochraně zemědělského půdního fondu

§ 1 ZEMĚDĚLSKÝ PŮDNÍ FOND

- zemědělský půdní fond je základním přírodním bohatstvím naší země
- nenahraditelný výrobní prostředek umožňujícím zemědělskou výrobu
- ochrana zemědělského půdního fondu, jeho zvelebování a racionální využívání jsou činnosti, kterými je také zajišťována ochrana a zlepšování životního prostředí
- pozemky zemědělsky obhospodařované: orná půda, chmelnice, vinice, zahrady, ovocné sady, trvalé travní porosty a půda

Zákon č. 334/1992 Sb.

Zákon České národní rady o ochraně zemědělského půdního fondu

§ 1 ZEMĚDĚLSKÝ PŮDNÍ FOND

- rybníky s chovem ryb nebo vodní drůbeže
- nezemědělská půda potřebná k zajišťování zemědělské výroby: jako polní cesty, pozemky se zařízením důležitým pro polní závlahy, závlahové vodní nádrže, odvodňovací příkopy, hráze sloužící k ochraně před zamokřením nebo zátopou, technická protierozní opatření, apod.

Zákon č. 334/1992 Sb.

§ 3 Zásady ochrany zemědělské půdy

Je zakázáno

- způsobovat znečištění zemědělské půdy překračováním indikačních hodnot - obsahy rizikových látek nebo rizikových prvků v zemědělské půdě, při jejichž překročení dochází k ohrožení zdravotní nezávadnosti potravin nebo krmiv, přímému ohrožení zdraví lidí nebo zvířat při kontaktu s půdou a negativnímu vlivu na produkční funkci zemědělské půdy
- způsobovat ohrožení zemědělské půdy erozí
- za znečišťování zemědělské půdy se nepovažuje používání látek a přípravků na zemědělské půdě v souladu se zvláštním právním předpisem

Zákon č. 334/1992 Sb.

§ 3 Zásady ochrany zemědělské půdy

Je zakázáno

- užívat zemědělskou půdu k nezemědělským účelům bez souhlasu s odnětím ze zemědělského půdního fondu
- poškozovat fyzikální, chemické nebo biologické vlastnosti zemědělské půdy jejím zhutňováním, zamokřováním, vysoušením, překrýváním nebo narušováním erozí
- vnášet do zemědělské půdy nebo na ni jiné látky nebo přípravky, než umožňují zvláštní právní předpisy

ISO norma

Podrobný předpis, který stanovuje důležité parametry či vlastnosti materiálu, výrobku, součásti nebo pracovního postupu, který vede ke standardizaci.

Technické normy nejsou obecně závazné, jsou to však odborně kvalifikované předpisy, na které se mohou odkazovat smluvní strany při specifikaci předmětu smlouvy nebo státní autorita ve svých obecně závazných předpisech.

- výroba, procesní řízení, poskytování služeb, dodávek materiálů
- obvykle nejsou volně šiřitelné a poskytují se za úplatu - kontroverze v případech, kdy je jejich dodržování vyžadováno státem

ISO norma

- Mezinárodní normy světové (např. ISO) nebo evropské (EN), které platí přes hranice jednotlivých států.
- Národní normy, jako např. ČSN, DIN, ASA, GOST, s celostátní platností, které shrnují široký okruh problematik. Tyto normy se postupně uvádějí do souladu (harmonizují) s normami mezinárodními.
- Oborové normy (ON), které byly v ČR k 31. prosinci 1993 zrušeny a částečně převedeny na normy podnikové.
- Podnikové normy (PN), které vydávají jednotliví výrobci nebo skupiny pro vlastní potřebu.

Příklady porušování zákonů

Krušné hory jsou jednou z chráněných oblastí přirozené akumulace vod (CHOPAV, zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých s tím souvisejících zákonů).

Ve vyjmenovaných oblastech jsou zakázány činnosti narušující vodní režim:

- odlesňování,
- odvodňování,
- povrchová těžba apod.

V Krušných horách se navzdory zákonu likvidují mokřady, rašeliniště, regulují potoky, staví asfaltové a betonové plochy, kácí, drenážují zelené plochy, čímž se voda z krajiny odvádí a nezadržuje.

Příklady porušování zákonů

Krušné hory jsou jednou z chráněných oblastí přirozené akumulace vod (CHOPAV, zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých s tím souvisejících zákonů).

Co se s vodou v Krušných horách děje?

- stále dochází k regulaci potoků a řek do kamenných a betonových koryt
- likvidují se původní historické zdroje vod
 - prameniště, historické vodovody, studny, mokřady a rašeliniště
- ubývají zelené plochy
 - nahrazovány komerční výstavbou odstavných ploch, parkovišť, nových asfaltových komunikací (včetně cyklostezek) a logistických hal
- zasítovávají se nové satelitní městečka
 - způsobuje nepřirozenou drenáž a odvodňování přírodních rezervoárů vody
- problémy s vodou způsobuje i neregulovaná výstavba lyžařských sjezdových tratí, vleků a lanovek, která je spojená s odlesňováním

Příklady porušování zákonů

09.07.2019: Milionovou pokutu uložili inspektoři z Oblastního inspektorátu České inspekce životního prostředí (ČIŽP) v Plzni. Firma se dopustila několika správních deliktů - nakládala s povrchovými vodami v rozporu s povolením, vypouštěla odpadní vody do vod podzemních bez povolení, odebírala povrchové vody bez povolení. Také neohlásila neprodleně havárii znečištění povrchových vod levostranného přítoku Ceciny a následně též povrchových vod ve vodním toku Cecina, kterou způsobila vypouštěním odpadních vod z ČOV. Proti pokutě se subjekt odvolal k MŽP, které ji však potvrdilo v plné výši. Nabyla právní moci 5. 6. 2019.

3.07.2019: Inspektoři z České inspekce životního prostředí (ČIŽP) z oddělení ochrany ovzduší v Ostravě uložili pokutu 120 tisíc korun. Firma několik let bez povolení provozovala v ostravské městské části Muglinov dvě betonárny.

01.07.2019: Inspektoři z České inspekce životního prostředí (ČIŽP) z oddělení ochrany vod v Plzni uložili pokutu 120 190 korun. Ta v roce 2018 nepovoleně odebrala 1717 metrů krychlových podzemní vody.

26.06.2019: Inspektoři z České inspekce životního prostředí (ČIŽP) z oddělení odpadového hospodářství v Ostravě uložili pokutu 500 tisíc korun za nesplnění opatření k nápravě. Firma neodvezla odpady nelegálně uložené na pozemku v Sedlnici na Novojičínsku



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Použitá literatura

Zákon č. 350/2011 Sb. Zákon o chemických látkách a chemických směsích a o změně některých zákonů (chemický zákon). In: Sbírka zákonů. 29. 11. 2011

Zákon č. 254/2001 Sb. Zákon o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon). In: Sbírka zákonů. 25. 7. 2001

Zákon č. 201/2012 Sb. Zákon o ochraně ovzduší. In: Sbírka zákonů. 13.06.2012

Zákon č. 334/1992 Sb. Zákon České národní rady o ochraně zemědělského půdního fondu. In: Sbírka zákonů. 30. 6. 1992

REACH [online], [cit. 8. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW [REACH – Wikipedie \(wikipedia.org\)](https://www.wikipedia.org/wiki/REACH)

Technická norma [online], [cit. 8. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW [Technická norma – Wikipedie \(wikipedia.org\)](https://www.wikipedia.org/wiki/Technická_norma)

Právní předpis [online], [cit. 8. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW [Právní předpis – Wikipedie \(wikipedia.org\)](https://www.wikipedia.org/wiki/Právní_předpis)

[Jak dlouho bude porušování vodního zákona beztrestné? - Volba pro kraj \(VOK\) \(vokk.cz\)](https://vokk.cz)



Postupy sběru a úpravy vzorků

prof. Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D.

Ing. Anna Hurajová, Ph.D.

ADAPT UTB: Adaptabilní, Digitální, Agilní, Progresivní, Transformace UTB ve Zlíně, reg. č.
NPO_UTB_MSMT-16585/2022

 Univerzita Tomáše Bati
Centrum polymerních systémů

Obsah

1. Principy analýz ŽP
2. Legislativní ukotvení environmentálních analýz
- 3. Postupy sběru a úpravy vzorků**
4. Chemické výpočty a jejich aplikace pro praxi
5. Metody stanovení základních fyzikálních charakteristik
6. Metody stanovení základních chemických charakteristik
7. Vybrané aspekty spektroskopických metod pro environmentální analýzu
8. Principy stanovení organických polutantů v environmentu
9. Principy stanovení anorganických polutantů v environmentu
10. Biotransformace polutantů v environmentu
11. Metody odstraňování a stabilizace odpadů v kontextu environmentálních analýz
12. Mikrobiologické analýzy
13. In vivo environmentální analýzy

Základní pojmy

Vzorek

- část materiálu vybraná z jeho většího množství
- musí být reprezentativní, tj. vlastnosti vzorku shodné s vlastnostmi celku

Dílčí vzorek

- samostatná část materiálu získaná jedním náběrem vzorkovacího zařízení
- nepoužívá se pro analýzu ale k tvorbě souhrnného vzorku

Souhrnný vzorek

- vzorek složený ze všech dílčích vzorků odebraných ze zkoumaného celku

Laboratorní vzorek

- vzorek určený pro laboratorní vyšetření nebo zkoušení

Zkušební vzorek

- část laboratorního vzorku určená k analýze

Základní pojmy

Místo odběru

- místo, kde se nachází předmět vzorkování

Vzorkař

- osoba/skupina osob provádějících odběry vzorku v místě odběru

Vzorkování

- postup činností vedoucích k odběru vzorku
- správné vzorkování je základním předpokladem pro úspěšné provedení analýzy a získání spolehlivých výsledků

Odběr vzorku

- podmnožina vzorkování
- odborné odebrání vzorku prováděné předepsaným způsobem, ze vzorkovaného celku je vyjmuta reprezentativní část

Velikost vzorku

- počet položek nebo množství materiálu tvořících celek

Základní pojmy

Strategie vzorkování

- definování postupu k dosažení cílů vzorkování

Plán vzorkování

- plánovaný postup pro realizaci strategie odběru vzorků
- písemně zpracovaný, předem stanovený postup pro výběr, odběr, úpravu na místě, dopravu a přípravu dílčích vzorků

Postup vzorkování

- vlastní provedení, vychází z pokynů v plánu vzorkování

Základní pojmy

Základní typy vzorkování

Náhodné

- odběr vzorku proveden tak, aby všechny vzorkované jednotky měly stejnou pravděpodobnost stát se součástí vzorku
- nejedná se o namátkový výběr
- výběr podle tabulky náhodných čísel - ČSN 01 0220 Aplikovaná statistika. Rovnoměrně rozdělená náhodná čísla

Systematické

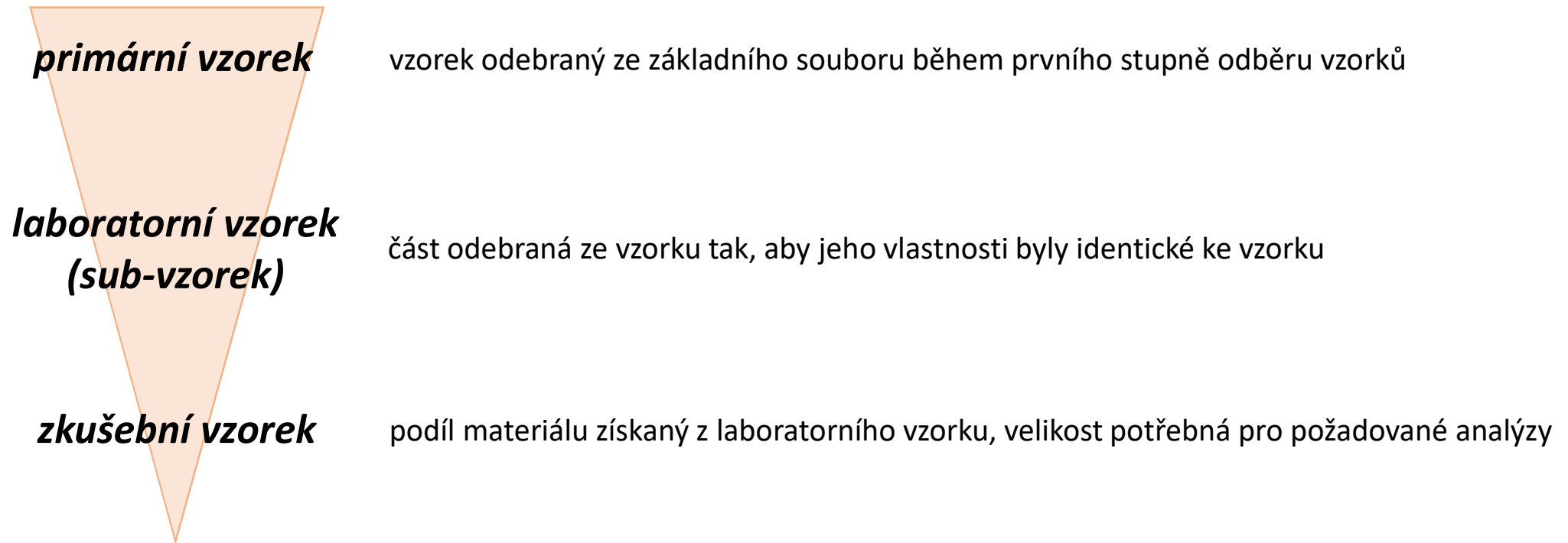
- odebírání vzorků ve stanovených pravidelných časových intervalech nebo vzdálenostech (odběr z transportního pásu)
- vzorkování prováděné systematickou metodou

Cílené

- cíleně se vyhledávají a odebírají ty jednotky/části, které jsou zřejmě narušené nebo je podezření, že by mohly vykazovat extrémní hodnoty sledovaných znaků (pečivo – znečištěné, ovoce - plesnivé)
- odběr není reprezentativní - nutné uvést ve značení vzorků

Základní pojmy

Vzorkování je vícestupňový proces



- zmenšování a skladování vzorku – nesmí dojít ke změně žádné relevantní vlastnosti vzorkovaného objektu
- vzorky, jejichž vlastnosti se mění s časem - stabilizovat (zmrazení, přidavek stabilizátoru), analýza co nejdříve

Základní pojmy

Příklady pravidel pro odběr vzorků

- vzorkování provádí kvalifikovaná osoba
- o odběru je sepsán protokol
- možný náhodný i systematický typ vzorkování
- kapalně materiály se před odběrem promíchají nebo jsou odebírány z několika hloubek
- sypké materiály se odebírají z několika míst a vrstev
- z pevných materiálů je vzorek odebírán odkrojením, vyseknutím
- plyny – přímá analýza

Velikost a počet odebraných vzorků

- množství zkoumaného materiálu k dispozici
- množství vzorku nezbytné pro analytické stanovení
- ekonomické náklady na vzorkování

V praxi jsou velikost a počet odebíraných vzorků stanoveny normou pro daný materiál

Základní pojmy

Plán vzorkování

- souhrn všech informací vztahujících se ke konkrétnímu vzorkování
 - předem stanovený postup zejména pro výběr, odběr, úpravu na místě, dopravu a přípravu vzorků
-
- určení materiálu, který představuje celek pro vzorkování
 - vymezení místa odběru vzorků (příp. prostorové schéma)
 - metoda vzorkování
 - množství vzorku a jeho úprava
 - druh vzorkovacího zařízení
 - typ vzorkovnic
 - balení, transport, uchování vzorků
 - systém značení a evidence vzorků

Chyby při vzorkování

Diskriminační vzorkování

- ze subjektivních důvodů je přednostně odebírána určitá část materiálu

Chyby způsobené vzorkovacím zařízením

- neschopnost zachytit všechny velikosti částic sledovaného materiálu

Vlastnosti vzorkovaného materiálu se při vzorkování a skladování mění

- odpařování, adsorpce na stěny vzorkovnice

Chyby při vzorkování - řešení

Kontrolní vzorky

- eliminace chyb během vzorkování
- nezbytné pokud se stanovované parametry blíží legislativním limitům nebo pokud se jedná o rozhodčí odběry

Slepé pokusy (blanky)

- vzorky s matricí, která obsahuje jen zanedbatelná nebo neměřitelná množství sledovaných analytů
- odhalení sekundární kontaminace při odběru, manipulaci, transportu nebo analytické procesu v laboratoři
- odebírány v blízkosti posuzované lokality, vzorky by měly mít prakticky stejné charakteristiky jako vzorky v místě kontaminace

Prokázání přesnosti a správnosti vzorkovacího postupu

Opakovaný odběr

- odběr vzorků ze stejného místa identickým vzorkovacím postupem – kvalita práce vzorkovacího týmu a laboratoře (není ale možné rozlišit chybu laboratoře a vzorkování)

Dělený vzorek

- rozdělení zhomogenizovaného vzorku na více identických částí – kontrola práce v laboratoři

Kontrolní vzorek s přídavkem

- vzorkovací postup je proveden s uměle kontaminovanou matricí – vliv vzorkovacího postupu na sledované parametry

Dokumentace vzorkování

Plán vzorkování

- detailní popis kroků procesu vzorkování
- naplánování správného a praktického postupu prací, vyloučení chyb vzniklých použitím nevhodných postupů nebo technologií

- zadání podmínek vzorkování, popis obecných informací
- cíl a účel prací
- informace o lokalitě, objektu
- schéma vzorkování: hmotnost, objem dílčího vzorku
 - typ vzorkovače a vzorkovnice
 - popis způsobu odběru dílčích vzorků
 - postup úpravy vzorků
 - velikost laboratorního vzorku
- opatření k zajištění kvality vzorkování
- určení odpovědnosti za průběh vzorkování a personální zabezpečení vzorkování
- výběr laboratoře
- ochrana zdraví a zásady bezpečnosti práce

Dokumentace vzorkování

Pracovní deník

- podrobné vedení záznamů o odběru vzorků přímo na lokalitě, podklad pro vypracování odběrového protokolu
- účel vzorkování
- odběrové místo
- popis, množství a velikost vzorků
- označení vzorků
- datum a čas odběru
- způsob přepravy
- výsledky měření prováděných na místě (pH, teplota)
- jméno vzorkaře, podpis

Označení vzorku

- štítek na vzorkovnici – číslo/kód vzorku, jméno vzorkaře, místo, datum, čas odběru

Laboratoř

- osoba přejímající vzorek
- kód vzorku podle laboratorní knihy vzorků
- datum převzetí
- seznam požadovaných analýz
- jméno analytika provádějící analýzy

Dokumentace vzorkování

Protokol o odběru vzorku

- dokument obsahující informace o místě, způsobu provedení odběru vzorku a jeho následném zpracování
- číslo protokolu
- název, označení vzorku
- hmotnost vzorku
- odkaz na technickou normu
- odchylky od stanoveného postupu
- podmínky prostředí v průběhu vzorkování (možný vliv na výsledek)
- místo odběru, nákresy, fotografie
- datum a čas odběru vzorku
- účel odběru
- množství vzorku pro laboratorní zkoušení
- jméno a podpis osoby vzorkaře

Vzorkování pro analýzu životního prostředí

Rutinní monitorování

- měření koncentrace polutantů v životním prostředí
- identifikace krátkodobých a dlouhodobých trendů

Reakce na mimořádné události

- únik znečišťujících látek, vyhodnocení rizika a toxicity

Vynucování a dodržování předpisů

- měření množství polutantů (plynné emise, odpadní vody) za účelem dodržení zákonných požadavků

Vědecký výzkum

- studium osudu polutantů, vyhodnocování účinnosti sanačních systémů

Vzorkování pro analýzu životního prostředí

Typické sloučeniny přítomné v ovzduší, vodě a půdě

- anorganické plyny: O_2 , SO_2 , CO , SO_x , NO_x , Cl_2 , H_2S
- anionty: dusičnany, dusitany, sulfidy, chloridy, octany, mravenčany
- těžké kovy: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+}
- těkavé organické sloučeniny
- perzistentní organické látky: PAU, PCB, pesticidy
- jiné: pevné částice, čisticí prostředky

Vzorkování pro analýzu životního prostředí

Kontaminace

- náhodné znečištění vzorku během vzorkovacího nebo analytického procesu
- následná měření ukazují složení vzorku v době měření ne stav matrice v době odběru vzorku
- kontaminace je běžným typem chyby při měření v životním prostředí
- obecné pravidlo – vzorkuje se nejdříve v oblastech s nejnižší pravděpodobností kontaminace a postupně se přechází do oblastí s vyšší úrovní kontaminace

Vzorkování pro analýzu životního prostředí

Vzorkovnice

- výběr závisí na typu matrice, potenciálních analytech, požadovaných analytických metodách a předpisech laboratoře
- reaktivita materiálu vzorkovnice se vzorkem
 - skleněné vzorkovnice - inertní k většině materiálů ale sorpce sloučenin kovů na stěny při odběru vodných vzorků
 - narušení skla vzorky obsahujícími silné zásady a roztoky kyseliny fluorovodíkové
 - plastové vzorkovnice - riziko úniku plastifikátorů nebo těžkých kovů do vzorku
- odolná pro účely přepravy a skladování vzorku
- objem – dostatečné množství vzorku pro analýzu
- barva - hnědá – výrazné snížení rozkladu či změn vlastností vzorku v důsledku působení světla
- uzávěr vzorkovnice - utěsnění proti únikům, materiál inertní ke vzorkovanému médiu i analytům

Vzorkování pro analýzu životního prostředí

Vzorkovací nástroje

- vyrobeny z materiálu, který neovlivňuje vlastnosti vzorku (plast – PP, PVC; nerezavějící ocel, hliník, teflon, sklo..)
- prostředky pro vzorkování musí být prokazatelně čisté
- všechny části musí být vyrobeny z materiálů odolných vůči účinkům vzorkovaného materiálu
- vyhovující bezpečnostním předpisům

Výběr vzorkovacích zařízení závisí na

- fyzikálních a chemických vlastnostech vzorkovaného materiálu
- heterogenitě materiálu
- podmínkách uskladnění materiálu
- na potřebném množství vzorku
- na účelu vzorkování
- na dostupnosti odběrných míst
- požadavcích na zajištění bezpečnostních podmínek odběru

Specifikace postupu vzorkování v normách

velikost vzorků

pomůcky a vzorkovací zařízení

specifikace výběrového postupu

postup přípravy a balení vzorků

Vzorkování pro analýzu životního prostředí

Vlastní odběr vzorků

viz. dále

Doba zpracování vzorků

- čas mezi odběrem vzorku a jeho laboratorním zpracováním
- typická pro jednotlivý analyt, matrici a způsob stabilizace vzorku

konzervace

- předchází fyzikálně-chemickým procesům, které mohou nastat při přepravě vzorků do laboratoře

Vzorkování pro analýzu životního prostředí

Úprava/příprava vzorků (v laboratoři)

- komplexní matrice

Převedení vzorků do měřitelné formy

- vážení
- sušení
- prosévání
- rozpouštění
- destilace
- filtrace
- odstředování
- extrakce
 - rozpouštědlem
 - mikroextrakce na pevnou fázi
 - Soxhletova extrakce
 - sonikace
 - mikrovlny

homogenizace

separace sledovaných analytů od zbytků matrice

Vzorkování plynů

vzorek - plyn, pára, aerosol, prachové částice – nutno upravit tak, aby bylo možné provést analytickou zkoušku

způsob odběru a následné přípravy pro analýzu:

- A. přímé měření pomocí přenosných přístrojů (detektory, analyzátory),
- B. přímé měření pomocí barevně reagujících detekčních trubiček
- C. odběr plynu do vzorkovnice (plastové vaky, skleněné vzorkovnice, kanystry)
- D. záchyt sledovaného analytu na kolektor (znečištění ovzduší)

A. přímé měření pomocí přenosných přístrojů

- detektory – indikátory nebezpečného stavu (nedostatek kyslíku)
 - analyzátory – měření konkrétního parametru nebo skupiny parametrů
- pro správnou funkčnost – kalibrace přístroje, zaškolení personálu

Vzorkování plynů

B. přímé měření pomocí barevně reagujících detekčních trubiček

- kvalitativní i kvantitativní stanovení určitých kontaminantů nebo skupin kontaminantů v plynech nebo ve vzduchu
- okamžitá informace o koncentraci plynu v ovzduší (prostor s rizikem výskytu hořlavých CH_4 a toxických plynů CO , CO_2)
- detekční trubička tvořená skleněnou trubicí se stupnicí koncentrace, obsahující specifickou reagující látku, která reaguje změnou barvy na přítomnost nežádoucí sloučeniny obsažené v plynu
- výsledky měření ovlivněny vlhkostí, přímým slunečním světlem nebo vyšší teplotou (nad $30\text{ }^\circ\text{C}$)

Vzorkování plynů

C. odběr plynu do vzorkovnice

- odběr pomocí vakua, podtlaku čerpadla nebo pumpy do vzorkovnice – analýza v laboratoři – krátký čas mezi odběrem a analýzou
- plastový vak (TEDLAR®, TEFLON®) – plněno čerpadlem, nežádoucí sorpce sledovaných látek na stěnu vaku
- skleněná vzorkovnice – válcovitá nádoba, nejprve nutno evakuovat vzduch, vzorkování stříkačkou nebo čerpadlem, minimální sorpce na sklo
- stříkačky – různé objemy a materiály, možná netěsnost pístu, rychlá analýza po odběru
- plynové myši
- nerezové kanystry – plnění pomocí čerpadla, nutno evakuovat vzduch, doba uchování vzorku v kanystru je až 14 dní

Vzorkování ovzduší

- Cíl: kvalitativní a kvantitativní zjištění přítomnosti a koncentrace škodliviny nebo skupiny škodlivin v ovzduší v dané lokalitě
- většinou měření nízkých koncentrací polutantů přítomných ve více formách

Imise

- stav životního prostředí v dané lokalitě a čase, vzorkování po delší časový úsek, vyjádřeno koncentrací
- vlivy (roční období, rychlost větru, teplota vzduchu, srážky..)
- zatížení oblasti polutanty, překračování mezních hodnot v dané lokalitě

Emise

- děj vnášení polutantů do životního prostředí, vyjádřeno jednotkou množství za určitý čas (10 000 tun SO₂/rok)
- vysoké koncentrace polutantů v emisních plynech

Pracovní prostředí

- odběr v oblasti působení pracovníků (režim větrání)

Volné ovzduší

- permanentní plyny, těkavé látky, pevné částice

Vzorkování ovzduší

- sloučeniny síry (SO_2 , SO_3 , H_2S , thioly, organické sirné sloučeniny)
- sloučeniny dusíku (N_2O , NO , NO_2 , NH_3)
- sloučeniny uhlíku (CO , CO_2)
- ozón O_3
- lehké uhlovodíky ($\text{C}_1 - \text{C}_4$)
- polyaromatické uhlovodíky (př. benzo[a]pyren)
- polétavý prach (pevné částice, particulate matter) – dle velikosti v μm PM_{10} , PM_5 , $\text{PM}_{2,5}$
- těžké kovy Pb, As, Cd, Ni

Vzorkování ovzduší

D. *záchyt sledovaného analytu na kolektor*

Pasivní princip

- odběr vzorku prostřednictvím samovolné difúze stanovované látky do pasivně vystaveného sběrného média (sorbentu), v němž se sledovaný polutant zachycuje (bez použití čerpadla)
- separační mechanismus je založena na rovnovážném rozdělení koncentrace analytu v obou prostředích
- po skončení odběru se adekvátním přepočtem hodnotí průměrná koncentrace škodliviny v ovzduší po dobu expozice
- málo citlivé na náhodné extrémní změny v aktuální koncentraci analytů, informace o dlouhodobé úrovni kontaminace
- není možné stanovit prošlý objem vzduchu
- spíše screeningová metoda k relativnímu porovnání kontaminace lokalit

ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA

ICS 13.040.20

Květen 2003



Kvalita ovzduší - Difúzní vzorkovací
systémy pro stanovení plynů a par -
Požadavky a metody zkoušení -
Část 1: Obecné požadavky

ČSN
EN 13528-1

83 5771

Vzorkování ovzduší

Aktivní princip

- řízený odběr ovzduší za pomoci jiného hnacího mechanismu než je difúze, s přesně danou hodnotou průtoku/objemu vzorku
- informace o koncentraci polutantů v reálném čase
- vzduch je hnán přímo přes analyzátor nebo přes roztok reagentů, filtr (aerosoly), patronu se sorbentem (plynné analyty) - nutnost extrakce filtru/sorbentu před následnou analýzou
- odběr vzorků pomocí čerpadla, pumpičky, měchu, plynotěsné stříkačky

Vzorkování ovzduší

Aktivní princip dělíme na:

Kontinuální

- vzduch stálou rychlostí prochází přímo přes analyzátor
- okamžité koncentrace sledované škodliviny
- nedochází k zachycování na filtr
- analyzátor SO₂, prašnosti

Semikontinuální

- vzduch je stálou rychlostí hnán přes zachycovací médium
- po krátké době (30 min) se médium automaticky vymění, ihned analyzuje, dojde k opětovnému vyčištění
- analyzátor těkavých organických látek

Diskontinuální

- vzduch je stálou rychlostí hnán přes filtr, na němž se zachycuje sledovaný polutant
- objem vzduchu měřen plynoměrem
- získání dostatečného množství vzorku pro analýzu vzorků vzduchu obsahující velmi nízké koncentrace škodlivin
- podle objemu prosátého vzduchu – vysokoobjemové, středněobjemové, nízkoobjemové

Vzorkování ovzduší

Záchyt prachových částic

- záchyt metodou suché filtrace vzorkovaného plynu
- filtrační materiály: filtry ze skleněných a křemenných mikrovláken, organických mikrovláken, estery celulózy, PVC, teflon apod.
- částice separovány pomocí cyklonů, kaskádových impaktorů, polyurethanových filtrů s definovanou velikostí pórů...

Pomocná zařízení

- k aktivnímu odběru vzduchu na příslušný kolektor je třeba použít čerpadel
membránová, lamelová čerpadla
čerpadla s regulací – konstantní průtok i při měnícím se tlaku v odběrové trati, záznam doby měření
- nutná kalibrace čerpadla
- vlastní objem odebraného vzorku měřen plynoměrem

Vzorkování pracovního ovzduší

- vzorky odebírány v dýchací zóně zaměstnance

ČSN EN ISO 10882-2

- prostor v bezprostřední blízkosti tváře, ze kterého je ovzduší pracovníkem vdechováno
- odběr vzorků z polokulového prostoru (o poloměru 0,3 m) se středem v polovině spojnice obou uší, vymezený rovinou tváře
- VOCs se zachytávají na pevných sorbentech, které se následně analyzují
- odběr prachů a vláken azbestu – filtry

Atmogeochemie

- vzorkování půdního vzduchu a jeho analýza v polních podmínkách
- metodu nelze použít ke kvantitativnímu stanovení obsahu polutantů v zemině nebo podzemní vodě
- informace o relativní hladině koncentrace vzhledem k ostatním analyzovaným bodům
- půdní vzduch odráží povahu půdních respiračních procesů
 - aerobní procesy – spotřebováván O_2 a uvolňován CO_2
 - anaerobní procesy – produkce CO_2 , metanu
- výskyt radonu z minerálních frakcí zemin
- kontaminanty – páry těkavých (VOC) a částečně těkavých organických (SVOC) látek

Využití:

- screening lokality – prvotní průzkum území k ověření kontaminace horninového prostředí VOC a SVOC
- posouzení prostorového rozložení kontaminantů v horninovém prostředí
- posouzení efektivity ventovacích metod sanace
- monitoring časového vývoje znečištění na lokalitě
- ochranný monitoring potenciálních zdrojů kontaminace (jímací území podzemních vod)

Příklad provedení odběru vzorku

- zatlučení odběrové sondy do půdního horizontu a odebírání půdního vzduchu přímo za použití polního analytického zařízení

Vzorkování kapalin

Vzorkování dle legislativy – ČSN 01 5112 Vzorkování kapalin a pastovitých materiálů

Vzorkovače (definovaný objem) – otevřené nebo uzavřené nádoby (může být i sama vzorkovnice)

Otevřená vzorkovací trubice (pipeta)

- odběry povrchových vod, kyselin, organických kapalin vč. horkých
- odběry ze sudu, kanystru, mělkých vodních toků
- materiál – teflon, PP, nerez ocel

Vzorkovací trubice se spodním uzávěrem

- trubice je ukončena kuželovým uzávěrem, který lze ovládat pákou u rukojeti
- odběr kapalin v průmyslu, odběr kapalných podílů z pastovitých materiálů

Vzorkování kapalin

Naběračka s výřezy pro odběr kapalin

- odběr vzorků ze znečištěného povrchu kapalin – havárie a znečištění vod nemísitelnými organickými rozpouštědly
- možnost identifikace nemísitelných složek

Univerzální vzorkovač pro odběr kapalin

- odběr kapalin z povrchu i hloubky (hluboké kontrolní vrty, cisterny, nádrže)

Sonda s horní zátkou se zátěží u dna

- odběr z hloubky i úzkých vrtů,
- hořlavé kapaliny v prostředí s nebezpečím výbuchu – certifikace dle ČSN EN 13463-1

Vzorkování kapalin

Vakuová nasávací pumpička

- přímý odběr kapalin do vzorkovnice
- vzorky nižší viskozity
- odběr vzorků ze sudů, nádrží, cisteren

Držák pro uchycení vzorkovnice

- přímý odběr kapalin z povrchu přímo do vzorkovnice
- odběry z lávek, mostů, nádrží, cisteren

Vzorkování vody

Vzorkování dle legislativy - Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon)

Povrchové odběry

- přelivný válec – odebírá kapalinu pouze při hladině vody (vliv kontaktu s atmosférou), používán pro odběr podzemní vody
- teleskopický naběrák – na konci teleskopické násady je uchycena vzorkovnice (plast, nerez. ocel, teflon) vzorek pouze z hladiny, vhodné pro odběry z rybníků, jímek a lagun

Povrchové odběry

- Andělova tyč - pro přímý odběr vody z bazénů, rybníků
hodnocení množství sinic v povrchových vodách

Vzorkování vody

Zonální odběráky (hlubinné vzorkovače)

- kalovka („bailer“) - otevřený, spodem plněný vzorkovač, jednoduchá manipulace, nízká hmotnost, ale může docházet k nárůstu obsahu kovů ve vzorku v důsledku turbidity
- vzorkovací láhve – vzorkovnice se zátěží, vzorkovač se v požadované hloubce otevře a naplní – vzorkování povrchových vod nebo kapalných odpadů (cisteren), omezené použití pro materiály s členitou hustotou

Vzorkovací čerpadla

- odběr většího množství kapaliny
- výtlačná (ponorná čerpadla – vrty,), sací (peristaltické čerpadlo)
- konstrukce vzorkovacích čerpadel dle účelu – jímání pitné vody nebo sanační čerpání

Vzorkování odpadních vod

- odběr vzorků z přítokových a odtokových zdrojů daného závodu
- změny sledovaných charakteristik v čase
- změny průtoků v čase
- specifická hustota kapalin
- přítomnost plovoucích částic

Automatické vzorkovače

- dostupnost v různých provedeních
- nutná odolnost vtokového systému proti zanášení a ucpávání
- minimální odpor kladený průtoku

Ruční odběry

- nejednotnost odběrů
- zaznamenávání nezvyklých podmínek, případů

Vzorkování vody

Ukazatele jakosti vody

- vodivost
- kationty/anionty
- netěkavé sloučeniny
- radium
- pH
- oxidačně-redukční potenciál (Eh)
- stopové kovy
- těkavé sloučeniny
- rozpuštěné plyny
- celkový organický uhlík
- mikrobiologie

Vzorkování pevných a tuhých látek

- odběr pevných nebo zpevněných materiálů (zemina, skalní hornina, beton, cihly, asfalt..)
- odběr směsi jemnozrnného a hrubozrnného materiálu (štěrk s pískem)
- odběr sypkého materiálu
- odběr pastovitých materiálů (tmely, sedimenty, kaly)

Vzorkování zemin

- zjištění kontaminace
- horizontálního a vertikálního rozložení kontaminace
- sledování vztahů mezi kontaminací podzemní vody a zeminy
- vzorkování na povrchu nebo pod povrchem

stanovení těkavých organických sloučenin

- vzorky musí být odebrány bezprostředně po vyjmutí z horninového prostředí, aby se zamezilo ztrátám těkavých organických látek
- nutná konzervace (chlazení, mrazení, reagenční voda, metanol)

stanovení netěkavých sloučenin

- netěkavé sloučeniny - semivolatilní organické sloučeniny (výševroucí ropné produkty), pesticidy, PCB, PAHs, kovy, kyanidy
- homogenizace vzorku

Porušené vzorky – manuální nebo mechanizovaný odběr půdními vrtáky - odebírány směsné vzorky ke stanovení chemických, biologických vlastností půd

Neporušené půdní vzorky - stanovení fyzikálních vlastností půd, vzorky dopraveny do laboratoře ve stavu odpovídajícím původním podmínkám (ne směsné)

Vzorkování zemin

Vzorkovací lopatka

- odběr povrchových částí zeminy, homogenizace vzorků

Válcové vrtáky

- otáčením nástroje se zařízení zavrtává do matrice a čepelemi vykrajuje válcovitý profil

Dělený jádrový vzorkovač

- válec se zatlačí (zatluče) do zeminy a zemina v něm uzavřená si zachová svoji strukturu
- po uzavření konců – vhodné pro analýzu těkavých organických kontaminantů (VOCs)

Zarážecí trubka s drážkou

Trubkový jádrový vzorkovač

- odběr neporušených vzorků
- pro analýzu VOCs

Mikrovzorkovač

- odebrání sub-vzorků pro analýzu VOCs z neporušeného vrtného jádra
- bez nutnosti konzervace

Vzorkování kalů a sedimentů

odběry dnových sedimentů se provádí až po odběru vzorků vod

Drapák typu Van Veen

- horní vrstva sedimentů z nádrží, jezer
- hloubka odběru řádově centimetry
- není možné odebrat neporušený vzorek

Krabicový drapák

- velmi těžký
- tvrdé sedimenty, jíly

Vzorkovač Shipek

- odběr neporušených vzorků sedimentu

Vzorkovač na rašelinu

- trubice, vzorek je po vyříznutí uzavřen křídlovým uzávěrem
- neporušené vzorky
- možno sledovat vrstvení sedimentu

Vzorkování zrnitých sypkých materiálů

- zrní, písek, sypké chemikálie, popílek

Lopatky

Trubkové vzorkovače

Vzorkovací kopí

Žlábkový vzorkovač

Vzorkování pastovitých materiálů

- maziva, tmely, sedimenty, kaly

Spirálový vzorkovač

Trubice s drážkou

Teflonová stěrka

- pasty, kaly z povrchu

Odpady

Zákon č.185/2001 Sb., Zákon o odpadech a o změně některých dalších zákonů

Metoda odběru vzorků se řídí:

- fyzikálními a chemickými vlastnostmi odpadu:
 - popílky ze spalování uhlí
 - slévárenské písky
 - kaly z čistíren odpadních vod
 - zeminy a sutě
 - popeloviny ze spaloven odpadů

- z hlediska uložení: barely, pytle, sáčky, láhve, plechovky, cisterny, nádrže, volně ložené deponie odpadu

Literatura:

- Draghici C., 2018. Odběr vzorků životního prostředí a analytická měření [online]. [cit. 20.2.2023].
Dostupné z: http://moodle.toxoer.com/pluginfile.php/5187/mod_page/content/1/T6.3.%20U2%20text%20CZECH.pdf
- Janků J., Čermák J., 2006. Vzorkování odpadů, VŠCHT Praha [online]. [cit. 1.3.2023].
Dostupné z: https://uchop.vscht.cz/files/uzel/0011054/Vzorkovani_070104_4.pdf?redirected
- Metodický pokyn MŽP, 2006. Vzorkovací práce v sanační geologii [online]. [cit. 1.3.2023].
Dostupné z:
[https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/metodiky_ekologicke_zateze/\\$FILE/Vzorkov%C3%A1n%C3%AD%20v%20san.geol.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/metodiky_ekologicke_zateze/$FILE/Vzorkov%C3%A1n%C3%AD%20v%20san.geol.pdf)
- Milde D., Plzák Z., 2021. Kvalimetrie 26. Nejistota měření a vzorkování. Eurachem-ČR. ISBN 978-80-86322-15-5 [online]. [cit. 1.3.2023].
Dostupné z: <http://eurachem.upol.cz/user-files/files/Kvalimetrie26-fin.pdf>
- Volka K. a kol., 2000. Analytická chemie I, VŠCHT Praha, ISBN 80-7080-245-6.



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Analýza životního prostředí

prof. Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D.

Ing. Tomáš Šopík, Ph.D.

ADAPT UTB: Adaptabilní, Digitální, Agilní, Progresivní, Transformace UTB ve Zlíně,
reg. č.

NPO_UTB_MSMT-16585/2022



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Osnova

1. Principy analýz ŽP
2. Legislativní ukotvení environmentálních analýz
3. Postupy sběru a úpravy vzorků
4. **Chemické výpočty a jejich aplikace pro praxi**
5. Metody stanovení základních fyzikálních charakteristik
6. Metody stanovení základních chemických charakteristik
7. Vybrané aspekty spektroskopických metod pro environmentální analýzu
8. Principy stanovení organických polutantů v environmentu
9. Principy stanovení anorganických polutantů v environmentu
10. Biotransformace polutantů v environmentu
11. Metody odstraňování a stabilizace odpadů v kontextu environmentálních analýz
12. Mikrobiologické analýzy
13. In vivo environmentální analýzy

Doporučená literatura

- MARKO, Miloš. Příklady a úlohy z chemie. SPN - Státní pedagogické nakladatelství, 1979. ISBN 14-273-79
- SIROTEK, V. Chemické výpočty a názvosloví anorganických látek. 3. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2005. ISBN 80-7043-399-X



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Chemické výpočty a jejich aplikace pro praxi

Soustava SI

Soustava SI (zkratka z francouzského „Le Système International d'Unités“ – česky „Mezinárodní systém jednotek“) je mezinárodně domluvená soustava jednotek fyzikálních veličin, která se skládá ze sedmi základních jednotek, na nich aritmeticky závisících odvozených jednotek a dekadickými předponami tvořených násobků a dílů jednotek. Definice těchto jednotek a uchování případných etalonů garantuje Mezinárodní úřad pro míry a váhy v Sèvres (Francie).

Sekunda (čas), metr (délka), ampér (el. proud), kelvin (teplota), kandela (svítivost), mol (látkové množství) a kilogram (hmotnost).

V Česku stanovuje povinnost používat soustavu jednotek SI zákon č. 505/1990 Sb. ze dne 16. listopadu 1990 o metrologii a prováděcí vyhláška Ministerstva průmyslu a obchodu č. 264/2000 Sb. o základních měřicích jednotkách a ostatních jednotkách a o jejich označování. Těmito předpisy je také stanoven Český metrologický institut se sídlem v Brně jako garant jednotek a etalonů pro Českou republiku.

Soustava SI

Sekunda - s

Sekunda, značka „s“, je jednotka času v SI.

Je definována stanovením pevné číselné hodnoty frekvence $\Delta\nu_{\text{Cs}}$, přechodu mezi dvěma hladinami velmi jemné struktury základního stavu atomu cesia 133 nacházejícího se v klidovém stavu, která je rovna 9 192 631 770, je-li vyjádřena v jednotce Hz, která je rovna s^{-1} .

Sekunda je doba trvání 9 192 631 770 period záření odpovídajícího přechodu mezi dvěma hladinami velmi jemné struktury základního stavu atomu cesia 133.

Soustava SI

Metr - m

Metr, značka „m“, je jednotka délky v SI.

Je definován stanovením pevné číselné hodnoty rychlosti světla ve vakuu c , která je rovna 299 792 458, je-li vyjádřena v jednotce m s^{-1} , kde sekunda je definována prostřednictvím $\Delta\nu\text{Cs}$.

Metr je vzdálenost, kterou urazí světlo ve vakuu za dobu $1/299\,792\,458$ sekundy.



Soustava SI

Ampér - A

Ampér, značka „A“, je jednotka elektrického proudu v SI.

Je definován stanovením pevné číselné hodnoty elementárního náboje e , která je rovna $1,602\ 176\ 634 \times 10^{-19}$, je-li vyjádřena v jednotce C, která je rovna A s, kde sekunda je definována prostřednictvím $\Delta\nu Cs$.

Ampér je stálý elektrický proud, který protéká dvěma rovnoběžnými nekonečně dlouhými vodiči o zanedbatelném průřezu umístěnými ve vakuu 1 m od sebe, jestliže mezi vodiči působí magnetická síla o velikosti 2×10^{-7} newtonu na jeden metr délky vodiče.

Soustava SI

Teplota - T, t

Teplota (T) je základní fyzikální veličinou soustavy SI s plným názvem termodynamická teplota, jednotkou kelvin (K).

Vedlejší jednotkou teploty v soustavě SI je stupeň Celsia (°C) a symbolem t.

$$\frac{t}{1^{\circ}\text{C}} = \frac{T}{1\text{K}} - 273,15$$

Soustava SI

Kandela - cd

Kandela, značka „cd“, je jednotka svítivosti v SI.

Je definována stanovením pevné číselné hodnoty světelné účinnosti monochromatického záření o frekvenci 540×10^{12} Hz (Kcd), která je rovna 683, je-li vyjádřena v jednotce lm W^{-1} , která je rovna cd sr W^{-1} nebo $\text{cd sr kg}^{-1} \text{m}^{-2} \text{s}^3$, kde kilogram, metr a sekunda jsou definovány prostřednictvím h , c a $\Delta\nu\text{Cs}$.

Kandela je svítivost, v kolmém směru, povrchu $1/600\,000$ metru čtverečního černého tělesa o teplotě tuhnutí platiny za tlaku 101 325 newtonů na metr čtvereční.

Kandela je svítivost zdroje, který vydává monochromatické záření o frekvenci 540×10^{12} Hz, jehož intenzita v daném směru je $1/683$ wattů na steradián.

Soustava SI

Mol - M

Mol, značka „mol“, je jednotka látkového množství v SI.

Jeden mol obsahuje přesně $6,022\ 140\ 76 \times 10^{23}$ elementárních entit; toto číslo je pevná číselná hodnota Avogadrovy konstanty N_A , je-li vyjádřena v jednotce mol^{-1} , a nazývá se Avogadrovo číslo; látkové množství (n) systému je mírou počtu specifikovaných elementárních entit; elementární entitou může být atom, molekula, iont, elektron, jakákoli jiná částice nebo specifikované seskupení částic.

Mol je látkové množství systému, který obsahuje stejný počet elementárních entit, kolik je atomů v 0,012 kg uhlíku ^{12}C .

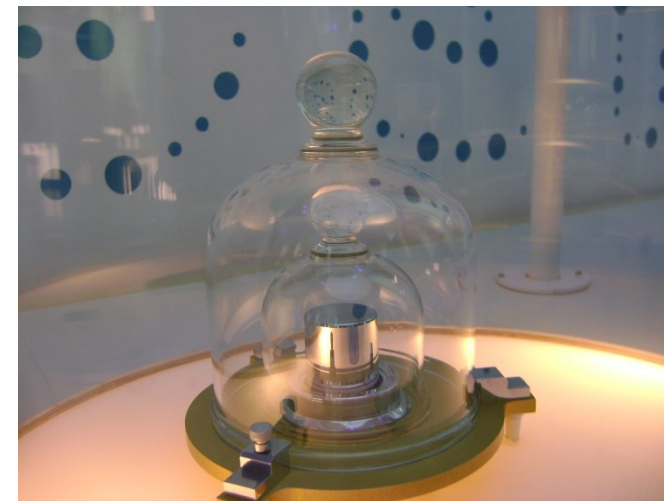
Soustava SI

Kilogram - kg

Kilogram je jednotka hmotnosti v SI.

Je definována fixací číselné hodnoty Planckovy konstanty h , aby byla rovna $6,626\ 070\ 15 \times 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Metr a sekunda jsou definovány pomocí c a $\Delta\nu\text{Cs}$.

Mezinárodní prototyp kilogramu byl válec o výšce i průměru 39 mm vyrobený ze slitiny 90 % platiny a 10 % iridia. Podle něj byly vyrobeny co možná identické kopie, které uchovávají příslušné instituty v různých státech. Těchto kopií bylo vyrobeno celkem 80. V Česku uchovává tento státní etalon (kopie č. 67) Český metrologický institut.



Soustava SI

Tlak – p

Tlak je fyzikální veličina, obvykle označovaná symbolem p nebo P (z anglického *pressure*), vyjadřující poměr velikosti síly F , působící kolmo na rovinnou plochu a rovnoměrně spojitě rozloženou po této ploše, a obsahu této plochy S .

$$p = \frac{F}{S} = m \cdot \frac{g}{S}$$

$$1 \text{ pascal} = 1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$$

Soustava SI

Hustota – ρ

Hustota je fyzikální veličina, která vyjadřuje hmotnost objemové jednotky látky.
Jednotka SI: kilogram na metr krychlový, značka jednotky: kg/m³ (kg·m⁻³).

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Soustava SI

Objem – V

Objem je odvozenou veličinou SI a značí se symbolem V [m³].

$$1 \text{ liter} = 1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3 = 0,001 \text{ m}^3$$

Předpony a násobné jednotky

Název	Značka	násobek
exa	E	1 000 000 000 000 000 000
peta	P	1 000 000 000 000 000
tera	T	1 000 000 000 000
giga	G	1 000 000 000
mega	M	1 000 000
kilo	k	1 000
hekto	h	100
deka	da	10

Název	Značka	násobek
deci	d	0,1
centi	c	0,01
mili	m	0,001
mikro	μ	0,000 001
nano	n	0,000 000 001
piko	p	0,000 000 000 001
femto	f	0,000 000 000 000 001
atto	a	0,000 000 000 000 000 001

Látkové množství - teorie

Při úvahách o chemických reakcích nebereme v úvahu jednotlivé molekuly, ale látkové množství dané určitým počtem molekul.

Základní jednotkou látkového množství n je mol.

Mol je látkové množství, které obsahuje tolik základních jedinců kolik atomů uhlíku obsahuje 0,012 kg (přesně) čistého nuklidu ^{12}C .

Počet specifikovaných základních jedinců (molekula, ion, elektron) v jednotce látkového množství uvádí Avogadrova konstanta.

$$N_A = 6,02252 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \pm 0,00028 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{26} \text{ kmol}^{-1}$$

$$n = \frac{N}{N_A}$$

n - látkové množství; N – počet jedinců; N_A – Avogadrova konstanta

Látkové množství - řešený příklad

Vypočítejte, jaké látkové množství představuje $3,0115 \cdot 10^{23}$ atomů uhlíku.

Látkové množství - řešený příklad

Vypočítejte, jaké látkové množství představuje $3,0115 \cdot 10^{23}$ atomů uhlíku.

Řešení:

$$N = 3,0115 \cdot 10^{23}$$

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$n = ?$$

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$$n = \frac{3,0115 \cdot 10^{23}}{6,023 \cdot 10^{23}}$$

$$n = 0,5 \text{ mol}$$

Látkové množství - řešený příklad

Vypočítejte, jaký počet molekul představuje 10 molů CO_2 .

Látkové množství - řešený příklad

Vypočítejte, jaký počet molekul představuje 10 molů CO_2 .

Řešení:

$$n = 10 \text{ mol}$$

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$N = ?$$

$$N = N_A \cdot n$$

$$N = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 10$$

$$N = 6,023 \cdot 10^{24} \text{ molekul}$$

Molární hmotnost - teorie

Molární hmotnost je fyzikální veličina, která udává hmotnost jednotkového látkového množství dané látky (tedy hmotnost 1 molu).

$$M = \frac{m}{N_A}$$

M – molární hmotnost; m – celková hmotnost látky; n - látkové množství

$$\text{jednotka } [M] = \frac{kg}{mol} = kg \cdot mol^{-1}$$

$$[M] = \frac{g}{mol} = g \cdot mol^{-1}$$

Molární hmotnost - řešený příklad

Jaké látkové množství odpovídá 32 g mědi?

Molární hmotnost - řešený příklad

Jaké látkové množství odpovídá 32 g mědi?

Řešení:

$$m = 32 \text{ g}$$

$$M_{\text{Cu}} = 63,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$n = ?$$

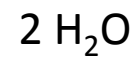
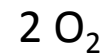
$$M = \frac{m}{N_A}$$

$$M = \frac{32}{63,55}$$

$$M = 0,5 \text{ mol}$$

Chemické vzorce - teorie

- Symboly prvků
- symbol určuje látku a jeho atom
 - číslo psané vpravo dle k symbolu udává počet atomů v molekule
 - číslo psané před symbolem udává počet molekul



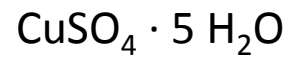
Chemické vzorce - řešený příklad

Vypočítejte molekulovou hmotnost modré skalice.

Chemické vzorce - řešený příklad

Vypočítejte molekulovou hmotnost modré skalice.

Řešení:



Cu	...	1 x 63,546	63,546 g·mol ⁻¹
S	...	1 x 32,065	32,065 g·mol ⁻¹
O	...	9 x 15,9994	143,9946 g·mol ⁻¹
H	...	10 x 1,00794	10,0794 g·mol ⁻¹
CuSO ₄ · 5 H ₂ O ...			249,685 g·mol ⁻¹

Hmotnostní zlomek - teorie

Hmotnostní zlomek je podílem hmotnosti určité látky a hmotnosti celé směsi.

Nabývá hodnot od 0 do 1 ($0 \leq w_i \leq 1$).

$$w = \frac{m_A}{m_S}$$

w = hmotnostní zlomek látky, m_A = hmotnost látky A, m_S = hmotnost celé směsi

Hmotnostní procento

$$w_A = 0,15; w_A = 15 \%$$

ppm

$$1 \text{ ppm} = 10^{-6} \dots \text{hmotnost látky v } \mu\text{g na } 1 \text{ g}$$

Hmotnostní zlomek - řešený příklad

V mořské vodě byl zjištěn obsah bromu v podobě bromidů (alkalických kovů a kovů alkalických zemin) hmotnostním zlomkem $W_{\text{Br}^-} = 0,004$. V jakém množství mořské vody bude obsažen 1 kg bromu?

Hmotnostní zlomek - řešený příklad

V mořské vodě byl zjištěn obsah bromu v podobě bromidů (alkalických kovů a kovů alkalických zemin) hmotnostním zlomkem $w_{Br^-} = 0,004$. V jakém množství mořské vody bude obsažen 1 kg bromu?

Řešení:

$$w_{Br^-} = 0,004$$

$$m_{Br^-} = 1 \text{ kg}$$

$$w_{Br^-} = \frac{m_{Br^-}}{m_s}$$

$$m_s = \frac{m_{Br^-}}{w_{Br^-}}$$

$$m_s = \frac{1}{0,004} = 250 \text{ kg}$$

Koncentrace - teorie

Molarita [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$] je definována jako podíl látkového množství rozpuštěné látky a celkového objemu vzniklého roztoku. 2M = roztok je dvoumolární, tedy s koncentrací $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{m_A}{M_A V}$$

n_A = látkové množství složky A, V = objem, m_A = hmotnost složky A, M_A = molární hmotnost

Molalita [$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-3}$] je podíl látkového množství rozpuštěné látky a hmotnosti rozpouštědla. Molalita - objemová nebo hmotnostní.

$$\mu_A = \frac{n_A}{m_s} = \frac{m_A}{M_A m_s}$$

n_A = látkové množství složky A, m_s = hmotnost rozpouštědla, m_A = hmotnost složky A, M_A = molární hmotnost

Koncentrace - řešený příklad

Vypočítejte hmotnost hydroxidu sodného potřebného k přípravě 250 cm³ roztoku o koncentraci $c(\text{NaOH}) = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Koncentrace - řešený příklad

Vypočítejte hmotnost hydroxidu sodného potřebného k přípravě 250 cm³ roztoku o koncentraci $c(\text{NaOH}) = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Řešení:

$$M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-3}$$

$$V = 250 \text{ cm}^3 = 0,25 \text{ dm}^3$$

$$c(\text{NaOH}) = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$n_{\text{NaOH}} = c \cdot V$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,15 \cdot 0,25 = 0,0375 \text{ mol}$$

$$m_{\text{NaOH}} = n \cdot M$$

$$m_{\text{NaOH}} = 0,0375 \cdot 40 = 1,5 \text{ g}$$

Směšovací rovnice - teorie

Příprava roztoku určitého složení z roztoků o rozdílných koncentracích.

$$m_1 + m_2 = m_3$$

$$m_1 w_1 + m_2 w_2 = m_3 w_3$$

m_{1-3} = hmotnosti jednotlivých roztoků, w_{1-3} = hmotnostní zlomky jednotlivých roztoků

$$n_1 + n_2 = n_3$$

$$c_1 V_1 + c_2 V_2 = c_3 V_3$$

n_{1-3} = látková množství rozpuštěné látky, c_{1-3} = koncentrace jednotlivých roztoků, V_{1-3} = objemy jednotlivých roztoků

Směšovací rovnice - řešený příklad

Vypočítejte v jakém poměru je nutno smísit dva roztoky hydroxidu draselného o hmotnostním složení 60 % KOH a 10 % KOH pro přípravu 100 g roztoku o hmotnostním obsahu 45 % KOH.

Směšovací rovnice - řešený příklad

Vypočítejte v jakém poměru je nutno smísit dva roztoky hydroxidu draselného o hmotnostním složení 60 % KOH a 10 % KOH pro přípravu 100 g roztoku o hmotnostním obsahu 45 % KOH.

Řešení:

$$m_1 = ?; m_2 = ?; m_3 = 100 \text{ g}$$

$$w_1 = 0,6; w_2 = 0,1; w_3 = 0,45$$

$$m_1 + m_2 = 100 \dots m_2 = 100 - m_1$$

$$m_1 w_1 + m_2 w_2 = m_3 w_3$$

$$m_1 0,6 + (100 - m_1) \cdot 0,1 = 100 \cdot 0,45$$

$$0,5 m_1 = 45 - 10$$

$$m_1 = 70 \text{ g} \dots m_2 = 30 \text{ g}$$

pH - teorie

Hodnota pH je definována jako záporně vzatý dekadický logaritmus aktivity oxoniových kationtů. Ve zředěných vodných roztocích lze hodnotu aktivity aproximovat hodnotou koncentrace a pak platí:

$$pH = -\log (c_{H_3O^+})$$

$$pH = -\log (a_{H_3O^+})$$

kde a značí aktivitu iontu (H_3O^+)

Rozsah pH se udává 0 do 14 (platí pro většinu vodných roztoků při 25 °C).

Chemicky čistá voda má při pokojové teplotě pH 7 (při 100 °C zhruba 6).

Roztoky s koncentrací iontů $[H_3O^+] > 10^{-7}$ a mají $pH < 7$ označujeme jako **kyselé**.

Roztoky s koncentrací iontů $[OH^-] > 10^{-7}$ (tj. $[H_3O^+] < 10^{-7}$) a mají $pH > 7$ označujeme jako **zásadité**.

pH - řešený příklad

Vypočítejte pH roztoku hydroxidu draselného o koncentraci $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

pH - řešený příklad

Vypočítejte pH roztoku hydroxidu draselného o koncentraci $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Řešení:



$$C(\text{KOH}) = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$pOH = -\log [\text{OH}^-]$$

$$pOH = -\log [0,01]$$

$$pOH = -2$$

$$pH = 14 - 2 = 12$$

Ideální plyn - teorie

Všechny látky v plynném skupenství obecně patří k plynům reálným a jejich chování lze za určitých okolností popsat pomocí modelu ideálního plynu.

Ideální plyn je tvořen volnými molekulami plynu nepůsobících na sebe žádnými silami, bez vlastního objemu nebo s objemem ve srovnání s objemem plynu zanedbatelným. Molekuly plynu rovnoměrně vyplňují uzavřený prostor, v němž se plyn vyskytuje, jsou v neustálém chaotickém přímočarém pohybu.

Charakterizace pomocí stavových veličin – tlak (p), objem (V), teplota (T).

Tlak – účinky nárazu molekul na stěny nádoby.

Objem – velikost nádoby, soustavy.

Teplota – míra tepelného pohybu molekul.

Ideální plyn - teorie

Boylův-Mariotův zákon - vyjadřuje závislost tlaku plynu na jeho objemu při konstantní teplotě. Konstantní teplota = izotermický děj.

$$p \cdot V = konst \quad p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$$

Gay-Lussacův zákon - vyjadřuje závislost objemu na teplotě za konstantního tlaku. Konstantní tlak = izobarický děj.

$$\frac{V}{T} = konst \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Charlesův zákon - vyjadřuje závislost tlaku na teplotě za konstantního objemu. Konstantní objem = izochorický děj.

$$\frac{p}{T} = konst \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

Stavová rovnice - teorie

Výše zmíněné tři zákony vystihují jen dílčí vztahy mezi proměnnými T, p, V (vždy jedna konstantní).

Jejich spojením lze získat vztah, který vystihuje obecnou změnu stavu daného množství ideálního plynu – stavová rovnice.

$$\frac{p \cdot V}{T} = konst \qquad \frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$$

Jeden mol ideálního plynu za standardních podmínek:

$$\frac{p_0 \cdot V_m^0}{T_0} = R \qquad R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

R – univerzální plynová konstanta

Ideální plyn - řešený příklad

Jaký bude tlak plynu uzavřeného do nádoby při tlaku $101\,325\text{ Pa}$ a teplotě 20°C , jestliže vzroste teplota na 312°C ?

Ideální plyn - řešený příklad

Jaký bude tlak plynu uzavřeného do nádoby při tlaku 101 325 Pa a teplotě 20°C, jestliže vzroste teplota na 312°C?

Řešení: Charlesův zákon – konstantní objem

$$p_1 = 101\,325 \text{ Pa}; p_2 = ?$$

$$T_1 = 293,15 \text{ K}; T_2 = 585,15 \text{ K}$$

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

$$p_2 = p_1 \cdot \frac{T_2}{T_1}$$

$$p_2 = 101\,325 \cdot \frac{585,15}{293,15} = 202\,253 \text{ Pa}$$

Elektrolýza - teorie

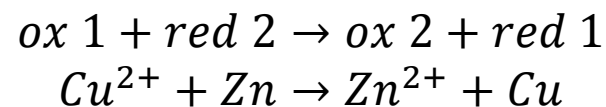
Elektrolýza se zabývá chemickými změnami, které nastávají při průchodu stejnosměrného elektrického proudu roztokem nebo taveninou elektrolytu.

Elektrony jsou do soustavy přiváděny zápornou elektrodou katodou a jsou ze soustavy odebírány kladnou elektrodou anodou.

Katoda – přijímání elektronů, redukce: $ox + z e^- \rightarrow red$

Anoda – odebírání elektronů, oxidace: $red \rightarrow ox + z e^-$

Děje probíhají současně: oxidačně – redukční děj (redoxní).



Elektrolýza - teorie

Studium elektrolýzy – Michalel Faraday

- hmotnost látky m přeměněná při elektrolýze přímo úměrná prošlému náboji Q
- na vyloučení jedné částice je potřebný náboj $z \cdot e$

z – elementární náboj, e – počet elementárních nábojů

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F}$$

Konstantní proud

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

F – Faradayova konstanta ($96\,484,6 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

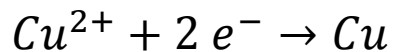
Elektrolýza - řešený příklad

Vypočítejte hmotnost mědi vyloučené při elektrolýze proudem 1,5 A po dobu 1,5 hodiny.

Elektrolýza - řešený příklad

Vypočítejte hmotnost mědi vyloučené při elektrolýze proudem 1,5 A po dobu 1,5 hodiny.

Řešení:



$$z = 2$$

$$I = 1,5 \text{ A}$$

$$t = 1,5 \text{ hod} = 90 \text{ min} = 5\,400 \text{ s}$$

$$M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$F = (96\,484,6 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{63,55 \cdot 1,5 \cdot 5400}{2 \cdot 96484,6} = 2,67 \text{ g}$$

Řešený příklad z praxe ...

Kolik 10% piva musí vypít bezdomovec, aby pokryl svou denní energetickou spotřebu 2000 Kcal? 10% pivo obsahuje průměrně 3,2% w/v alkoholu (4% v/v) a kolem 3% zbytkové maltózy.

Využitelná energie pro jednotlivé složky potravy: 4 Kcal na gram proteinu, 4 Kcal na gram sacharidu, 9 Kcal na gram tuku, 7 Kcal na gram alkoholu.

Řešení:

100 ml piva obsahuje 3,2 gramu etanolu a 3 gramy maltózy. To představuje $(3,2 \times 7 + 3 \times 4) = 34,4$ Kcal.

Denní dávka je 2000 Kcal, proto:

$$V = \frac{2000}{34,4} = 58,14 \text{ ml (100 ml)} = 5,814 \text{ l}$$

Bezdomovec musí vypít téměř 12 velkých piv.

Řešený příklad z praxe ...

Rychlost odbourávání etanolu je u zdravého člověka asi 0,15 promile za hodinu. Opilý kamarád (80 kg) způsobil dopravní nehodu pod vlivem alkoholu. Nicméně tvrdil, že vypil před hodinou tři deci vína (12% v/v; 9,6% w/v). V krvi mu naměřili 1 promile alkoholu. Říkal pravdu? Kolik toho ve skutečnosti musel vypít?

Pozn. deci vína má 0,2 promile u 70 kg člověka.

Řešení:

Po jedné hodině mu naměřili 1 promile. Započteme-li i 0,15 promile, které se za tu hodinu stihlo odbourat, pak:

100 ml	...	0,2 promile
X ml	...	1,15 promile

$$x = \frac{1,15 \cdot 100}{0,2} = 575 \text{ ml}$$

Kamarád musel vypít alespoň 6 deci vína.



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Použitá literatura

MARKO, Miloš. Příklady a úlohy z chemie. SPN - Státní pedagogické nakladatelství, 1979. ISBN 14-273-79

SIROTEK, V. Chemické výpočty a názvosloví anorganických látek. 3. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2005. ISBN 80-7043-399-X

Soustava SI [online], [cit. 6. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW [Soustava SI – Wikipedie \(wikipedia.org\)](https://cs.wikipedia.org/wiki/Soustava_SI)

Molární hmotnost [online], [cit. 6. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW https://cs.wikipedia.org/wiki/Mol%C3%A1rn%C3%AD_hmotnost

Koncentrace [online], [cit. 7. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW [Koncentrace \(chemie\) – Wikipedie \(wikipedia.org\)](https://cs.wikipedia.org/wiki/Koncentrace_(chemie))

pH [online], [cit. 7. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW [pH – Wikipedie \(wikipedia.org\)](https://cs.wikipedia.org/wiki/pH)

Hustota [online], [cit. 7. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW [Hustota – Wikipedie \(wikipedia.org\)](https://cs.wikipedia.org/wiki/Hustota)



Metody stanovení základních fyzikálních charakteristik

prof. Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D.

Ing. Anna Hurajová, Ph.D.

ADAPT UTB: Adaptabilní, Digitální, Agilní, Progresivní, Transformace UTB ve Zlíně, reg. č.
NPO_UTB_MSMT-16585/2022

 Univerzita Tomáše Bati
Centrum polymerních systémů

Obsah

1. Principy analýz ŽP
2. Legislativní ukotvení environmentálních analýz
3. Postupy sběru a úpravy vzorků
4. Chemické výpočty a jejich aplikace pro praxi
- 5. Metody stanovení základních fyzikálních charakteristik**
6. Metody stanovení základních chemických charakteristik
7. Vybrané aspekty spektroskopických metod pro environmentální analýzu
8. Principy stanovení organických polutantů v environmentu
9. Principy stanovení anorganických polutantů v environmentu
10. Biotransformace polutantů v environmentu
11. Metody odstraňování a stabilizace odpadů v kontextu environmentálních analýz
12. Mikrobiologické analýzy
13. In vivo environmentální analýzy

Teplota

- základní fyzikální veličina – nelze ji odvodit z jiných dříve definovaných veličin
- teploměr - přístroj, který slouží k měření teploty, nikoliv tepla

$$t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273,15$$

$$t/^{\circ}\text{C} = 5/9 (t /^{\circ}\text{F} - 32)$$

$^{\circ}\text{C}$ stupně Celsia

K Kelvin

$^{\circ}\text{F}$ stupeň Fahrenheita

měření teploty - nepřímé - závislost kterékoliv veličiny na teplotě - teploměrná veličina

kapalinové teploměry

- měření s nepříliš vysokou přesností, tj. v desetínách stupně Celsia
- v běžné praxi i v chemii rozšířeny rtuťové teploměry
- teploměrnou vlastností je objemová roztažnost kapaliny (rtuti)
- teploměry jsou cejchovány tak, že udávají správnou hodnotu ve svislé poloze a zcela obklopeny měřenou lázní

Teplota

Odporové teploměry

- změna elektrického odporu s teplotou
- nejpoužívanějším materiálem pro měření - platina
- platinový odporový teploměr - velmi široký rozsah teplot

Termistory

- polovodičový prvek (resistor), jehož teplotní závislost je 10x větší v porovnání s platinovými odporovými teploměry
- použití do 150 °C, výjimečně do 300°C
- vysoká závislost odporu na teplotě, malé rozměry - rychlá odezva

Termoelektrické články

- na rozhraní dvou různých vodivých nebo i polovodivých materiálů může vzniknout „termoelektrické“ napětí úměrné teplotě
- průmyslové aplikace, laboratorní měření vyšších teplot a rozdílů teplot
- jednoduchost, rychlá odezva

Tlak

- v mechanice je tlak definován jako jednotka síly působící na jednotku plochy

$$p = \frac{dF}{dA}$$

- v hydromechanice tlak představuje tíhu sloupce tekutiny

$$dp = d(\rho gh)$$

kde hustota ρ a gravitační zrychlení g mohou záviset na výšce sloupce h

- v kinetické teorii plynů je tlak dán kinetickou energií molekul v daném objemu, vyjádřenou počtem srážek molekul plynu se stěnami nádoby

$$p = \frac{2 E_{kin}}{3 V} = \frac{z(2\pi MRT)^{1/2}}{A\tau N_A}$$

kde z je počet nárazů molekul plynu na stěnu o ploše A za čas τ , N_A je Avogadrova konstanta, MRT je součin molární hmotnosti plynu, univerzální plynové konstanty a teploty

Tyto tři definice zahrnují většinu způsobů měření tlaku

Tlak

- SI jednotkou pro tlak je pascal, kde

$$Pa = N \cdot m^{-2} = kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$$

100 kPa = 1 bar = 0,1 Mpa

133 Pa = 1 mm Hg = 1 Torr

1 atm = standardní atmosféra = 101325 Pa

- další používané jednotky
 - zastaralé, vyskytují se ve starší odborné literatuře
 - preferované v anglosaské či americké literatuře

Tlak

Měření tlaku

➤ *U-Manometr*

- tlakový standard pro tlaky v rozsahu od 1 kPa do 0,7 MPa s kalibrační nejistotou kolem 0,02 až 0,2% z čtené hodnoty
- průhledná (obvykle skleněná) U-trubice částečně naplněná manometrickou kapalinou (rtuť, voda)
- měří rozdíl tlaků mezi dvěma místy
- v ustáleném stavu je rozdíl mezi referenčním (nebo známým) tlakem p_1 a neznámým (měřeným) tlakem p_2 dán vztahem

$$\Delta p = p_2 - p_1 = \rho \cdot g \cdot h$$

kde ρ je hustota manometrické kapaliny při teplotě měření, g je lokální gravitační zrychlení a h je výškový rozdíl menisků v obou ramenech manometru

Tlak

➤ **Mikromanometry**

- minimalizace kapilárních a meniskových efektů v porovnání s konvenčním U-manometrem
- tlakové standardy pro nízké tlakové rozdíly v rozsahu od 0,05 Pa do 5 kPa, nejistota kolem 1% z měřené hodnoty nebo 0,2 Pa

➤ **Barometr (Fortinův typ)**

- měří stálý atmosférický tlak s kalibrační nejistotou od 0,001 do 0,03% čtené hodnoty
- evakuovaný (skleněný) válec/trubice ponořený do širokého zásobníku se rtutí, který je otevřený do atmosféry
- nulová poloha stupnice se nastavuje na hladinu rtuti v zásobníku a okolní tlak se zjišťuje měřením výšky rtuťového sloupce ve válci barometru

Tlak

Metody zvýšení tlaku

➤ *Zvyšování tlaku zvyšováním teploty*

- Zvyšováním teploty v systému - autokláv

- autokláv je vysokotlaká vysokoteplotní nádoba válcového tvaru s víkem připevněným k tělu nádoby šrouby (s vhodným těsněním)
- čím vyšší je maximální pracovní tlak autoklávu, tím nižší je jeho vnitřní objem, ale vyšší jeho celková hmotnost (kvůli napětí v materiálu - bezpečnost)
- pro ilustraci: utěsnění kapalné vody v autoklávu při 20°C a atmosférickém tlaku a následné zvýšení teploty na 100 ° C povede ke zvýšení tlaku v autoklávu na téměř 90 MPa

- Zvyšováním teploty mimo systém

- možno zvyšovat tlak v zásobníku plynu zvyšováním jeho teploty
- zásobník je kapilárou nebo trubicí propojen s tlakovaným systémem

Hmotnost

fyzikální veličina, jejíž základní jednotka je kilogram [kg]

➤ Analytické váhy

- nejcitlivější, váží s přesností na 0,0001 g, váživost až několik desítek gramů
- použití k navažování přesného množství látky k analytickým účelům
- vždy umístěny ve skleněné skříňce - i průvan způsobí výchylku ukazatele
- proti otřesům zajištěny stolcem, který je zapuštěn do stěny nebo speciálním stolcem s těžkou mramorovou deskou

➤ Technické váhy (lékárnické)

- větší váživost (nad 100 g), citlivost v rozsahu 0,001–0,01g

➤ Předvážky

- slouží k rychlému orientačnímu vážení, jejich citlivost bývá 0,1 g
- rozdíl mezi technickými vahami a předvážkami nemusí být vždy zřetelný

Hmotnost

➤ Plošinové váhy

- vysoká přesnost, robustnost, odolnost proti přetížení, vlhkosti, prachu, proti různým chemikáliím a nezávislost výsledků na změnách teploty
- použití – průmysl, technologické i obchodní vážení, automatický nebo ruční provoz
- nadúrovňové nebo zapuštěné v úrovni podlahy

➤ Zásobníkové váhy

- pro kapalné a sypké materiály
- odvažováno přímo v zásobnících nejrůznějších tvarů a konstrukcí s vestavěnými snímači zatížení napojenými na vyhodnocovací jednotky různých typů

Hmotnost

Podle způsobu realizace procesu vážení rozeznáváme

vážení diskontinuální

- vážený, přesně definovaný a ohraničený objekt se nachází po určitou dobu na pevné podložce, tzv. nosiči břemene
- po dosažení klidového stavu, který je charakterizován ustálením údaje o hmotnosti v definovaném časovém intervalu, lze provést odečet hmotnosti v g, kg či t

vážení kontinuální

- tok hmotnosti je měřen průběžně a udáván ve vztahu k časovému intervalu (např. v $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$, $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$, $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$)
- použití ke zjišťování velikosti průtoku sypkých hmot

Objem

- základní jednotka je m^3

Měření objemu:

➤ *Metody přímé*

- přímé určení objemu systému v němž je přítomno určité množství látky (látkové množství, hmotnost) při určité teplotě a tlaku

➤ *Metody nepřímé*

studium vlastností či jevů, které závisejí na hustotě měřeného systému

- kmitočet mechanických kmitů pružné trubice naplněné měřenou tekutinou (vibrační hustoměr)
- vztlaková síla působící na tuhé těleso ponořené v tekutině (prosté vztlakové metody, metoda magnetického plováku, vztlakové váhy)
- rychlost šíření zvuku v tekutině
- teplo uvolněné při isothermní kompresi (kalorimetrické metody)
- ostatní metody (index lomu, metoda rázové vlny)

Objem

kritéria pro výběr metody

- jaké skupenství – plyn, kapalina, tuhá látka
- jak silně závisí objem (hustota) systému na teplotě a tlaku
- v jakém tlakovém intervalu chceme měřit (pouze při atmosférickém tlaku, při zvýšených/snížených tlacích)
- požadovaná přesnost výsledků měření

pro měření hustoty kapalného ethanolu při atmosférickém tlaku a teplotě v okolí laboratorní teploty použijeme jiné zařízení než pro měření hustoty plynného dusíku pod tlakem 20 MPa a teplotách nad 400 K

Objem kapalin

odměrné válce a odměrné baňky

- měření objemu kapalin v nich obsažených
- kalibrované "na dolití", vyznačeno značkou IN (angl. Include)
- správný objem odměřen, pokud se meniskus kapaliny svým dolním okrajem dotýká rysky na nádobě
- válec – odměřen přibližný objem
- odměrné baňky - příprava roztoků o přesné koncentraci

byrety, pipety, dávkovače a stříkačky

- pipety a byrety kalibrované "na vylití EX (angl. Exclude)
- kapalina z nich vyteklá od příslušných rysek má uvedený objem

byrety

- titrace
- skleněné kalibrované trubice uzavřené kohoutem
- byreta se pomocí držáku upevní svisle ke stojanu, kohoutem se vypouští titrační činidlo a jeho objem se sleduje na stupnici
- v rutinních laboratořích - automatické byrety

Objem kapalin

skleněné pipety

- měření objemů v laboratořích
- objem od 1 do 100 ml
- nedělené, určené k měření jediného objemu/ dělené

automatické pipety

mikrostříkačky

- přesné dávkování malých množství (1–1000 μ l) kapalin

pístoventilové dávkovače

- tvořeny pístem se stupnicí, který je nasazen na zásobní láhev
- opakované dávkování určitého objemu kapaliny ze zásobní lahve

Objem kapalin

Přímé metody:

Pyknometr

viz. hustota

Dilatometr

- měření objemových změn i změn hustoty kapalin s teplotou, obvykle při atmosférickém tlaku
- proměření teplotní závislosti hustoty či objemu kapaliny v určitém teplotním intervalu
- množství (hmotnost) měřené kapaliny v dilatometru se určuje zvážením naplněného dilatometru nebo výpočtem z objemu kapaliny změřeného při určité teplotě a její známé hodnoty hustoty při této teplotě

Objem kapalin

Nepřímé metody:

Vibrační hustoměr

- měření periody kmitů trubice naplněné měřenou tekutinou (může být použito i pro měření hustoty plynů)
- vysoká přesnost
- velmi malá spotřeba měřeného vzorku (vnitřní objem trubice do 1 cm³)
- možnost měření při zvýšených tlacích
- možnost průtokového měření (průmyslové aplikace)

Vztlakové metody – Archimedův zákon

Síla působící na tuhé těleso (plovák) s objemem V_p a hmotností m_p ponořené do kapaliny o hustotě ρ_L je dána rozdílem gravitační síly (tíhy) působící na samotný plovák a vztlakové síly

$$F = m_p g - V_p \rho_L g$$

Kalorimetrické metody

Objem plynů

Přímé metody

Izochorické metody (konstantní objem systému)

- konstantní objem plynu je dán objemem zásobníku
- naplníme-li nádobu o známém konstantním objemu známým množstvím látky, pak změřením tlaku systému při několika teplotách získáme všechna data potřebná pro popis stavového chování pro určitý molární objem $V_m = V(\text{nádoby})/n(\text{v systému})$
- naplníme-li tutéž nádobu jiným množstvím látky a měření zopakujeme, získáme data pro jiný molární objem systému

Nepřímé metody

Vztlaková metoda

- plovák konstruován tak, aby jeho hustota byla nepříliš vzdálená od hustoty měřeného plynu
- princip stejný jako pro kapaliny

Objem pevných látek

- ponoření pevného vzorku do inertní tekutiny (kapalina, plyn) o známé hustotě
- výběr tekutiny - zkoumaná pevná látka musí být v tekutině nerozpustná a nereagovat s ní, současně však nesmí být tekutina rozpustná v pevném vzorku (botnání)

Pyknometrická metoda

- vhodná pro měření pevných práškovitých vzorků

Vztlaková metoda

- měření vztlakové síly působící na pevný kompaktní vzorek zavěšený na rameni vah a ponořený do kapaliny o známé hustotě
- tentýž princip, který je používán pro měření hustoty kapalin, při měření pevných látek však známe hustotu použité kapaliny a určujeme objem vzorku (plováku)

Hustota

- hustota ρ homogenní látky je definována jako poměr její hmotnosti m a objemu V , který látka zaujímá

$$\rho = \frac{m}{V}$$

- jednotka $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
- hustota kapalin - teplotně závislá veličina
- kapaliny - metoda pyknometrická, metoda ponorného tělíska (Mohrovy vážky) a hustoměry
- pevné látky - metoda pyknometrická a hydrostatická

Hustota

Pyknometrická metoda - kapaliny

- určování neznámé hustoty látky na základě porovnání stejného objemu této látky a látky se známou hustotou
- přesná metoda měření
- princip: poměr stejného objemu měřené a srovnávací kapaliny je stejný jako poměr jejich hustot
- pyknometr - „hruškovitá“ skleněná baňka s plochým dnem uzavíratelná zabroušenou skleněnou zátkou, která má uprostřed kapiláru (kalibrováno na určitý objem kapaliny o teplotě 20 °C)

Postup měření:

1. zvážení prázdného a dobře vysušeného pyknometru
 2. naplnění pyknometru srovnávací kapalinou a zvážení
po uzavření pyknometru zátkou vyteče přebytečná kapalina kapilárou, čímž je dosaženo velmi přesného objemu kapaliny
 3. naplnění pyknometru měřenou kapalinou a zvážení
- výpočet hustoty měřené kapaliny:

$$\rho_3 = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} (\rho_2 - \rho_v) + \rho_v$$

m_1 hmotnost prázdného pyknometru na vzduchu, m_2 hmotnost pyknometru se známou hustotou srovnávací kapaliny, m_3 hmotnost pyknometru s měřenou kapalinou, ρ_3 hustota měřené kapaliny, ρ_2 hustota srovnávací kapaliny a ρ_v hustota vzduchu

Hustota

Pyknometrická metoda – pevné látky

- stanovení hustoty drobných tělísek
- objem tělísek stanovíme z hmotnosti kapaliny, která z pyknometru vyteče, vložíme-li do něho měřená tělíška
- kapalina - destilovaná voda, ether
- postup:
 1. zvážíme prázdný pyknometr na analytických vahách
 2. zvážíme pyknometr naplněný destilovanou vodou
 3. pyknometr vysušíme a naplníme asi do jedné třetiny zkoumanou tuhou látkou - zvážíme
 4. doplníme pyknometr (obsahující tuhou látku) vodou - zvážíme

$$\rho_p = \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_1 - m_3 + m_2} (\rho_k - \rho_{vz}) + \rho_{vz}$$

ρ_p hustota pevné látky ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), ρ_k hustota srovnávací kapaliny ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), m_1 hmotnost prázdného pyknometru (g), m_2 hmotnost pyknometru s pevnou látkou (g), m_3 hmotnost pyknometru s pevnou látkou doplněného kapalinou (g), m_4 hmotnost pyknometru naplněného srovnávací kapalinou (g), ρ_{vz} hustota vzduchu ($0,0012\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Hustota

Hustoměr (areometr) - kapaliny

- ponorné těleso ve tvaru skleněné baňky se stopkou, ve které je umístěna stupnice udávající naměřenou hustotu kapaliny
- stupnice v jednotkách $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ nebo $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- pro provozní a orientační měření při rychlém stanovení hustoty kapaliny
- nutné většího množství měřené kapaliny

Digitální hustoměr

- oscilační U-trubice - dutá skleněná trubice, která vibruje určitou frekvencí
- frekvence se mění, pokud je v trubici vzorek
- čím vyšší je hmotnost vzorku, tím nižší je naměřená frekvence - tento údaj se převede na hustotu
- malý objem vzorku, automatické měření

Hustota

Hydrostatická metoda – pevné látky

- dvojí vážení tělesa, jehož hustotu ρ hledáme
- vážení měřeného tělesa na vzduchu (m) a v kapalině o známé hustotě (m_1)
- rovníramenné váhy, jež jsou přizpůsobeny k zavěšení váženého tělesa a k ponoření do kapaliny (tzv. hydrostatické váhy)
- hustotu tělesa ρ zjistíme podle vzorce:

$$\rho = \frac{m}{m - m_1} (\rho_k + \rho_{vz}) + \rho_{vz}$$

ρ_k hustota destilované vody za dané teploty, ρ_{vz} hustota vzduchu za dané teploty (uvedeno v tabulkách)

- v tabulkách pak nalezneme dle hustoty látku, z jaké byla tělíska pravděpodobně vyrobená

Viskozita

- všechny kapaliny jsou nedokonale tekuté - při vzájemném pohybu jejich části překonávají určité vnitřní tření
 - závislost na teplotě, chemické povaze látky a koncentraci roztoku
 - odpor tekutiny proti změně tvaru nazýváme **viskozitou**
- pro vyjádření této vlastnosti zavádíme **dynamickou viskozitu η** - udává odpor, který kladou dvě sousední vrstvy kapaliny vzájemnému pohybu

jednotkou je $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} = \text{Pa} \cdot \text{s}$

- k vyjádření viskozních vlastností kapalin se zavádí také **kinematická viskozita**, která je dána poměrem mezi viskozitou a hustotou:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

ρ je hustota dané tekutiny

jednotkou kinematické viskozity je $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Viskozita

➤ měření viskozity - *viskozimetry*

průtokový viskozimetr (kapilární)

- princip měření tlakové ztráty v kapiláře při laminárním proudění kapaliny kapilárou
- základní podmínka pro správnou funkci - konstantní průtok kapilárou
- nutno udržovat konstantní teplotu – termostat

rotační viskozimetr

- určení viskozity ze síly potřebné pro otáčení předmětu v měřené kapalině
- předmět je ponořen v kapalině, může mít tvar válce nebo kužele

Viskozita

plovákový viskozimetr

- kuželovitou trubicí protéká konstantní množství měřené kapaliny
- trubice obsahuje dva plováčky - horní plováček není citlivý na změnu viskozity - zajišťuje konstantní průtok kapaliny Q
- poloha dolního plováčku je pak úměrná viskozitě měřené kapaliny

vibrační viskozimetr

- princip založen na tlumeném kmitání tělesa, které je umístěno ve viskózní kapalině

Viskozita

tělíkový viskozimetr

- měření viskozity pomocí padající kuličky
- princip: měření času padající kuličky ve svislé či šikmé trubici
- časový interval pro danou vzdálenost je úměrný viskozitě kapaliny

Höpplerův viskozimetr

- dynamická viskozita se určuje z rychlosti pohybu kuličky v měrné trubici naplněné zkoumanou kapalinou
- trubice je obklopena válcovým pláštěm, kterým protéká temperační kapalina (většinou voda) udržovaná na požadované teplotě
- měrná trubice je odkloněna od svislé osy o úhel 10° a opatřena značkami mezi kterými je měřen čas pádu kuličky, která trubicí padá příslušnou rychlostí

Sušina

- zbytek po vysušení za podmínek metody, tj. hmota vzorku po odstranění vody sušením
- pro různé materiály se teplota a délka doby sušení mění – specifikováno v normách pro daný materiál
- obsah sušiny se stanoví sušením vzorku při definované teplotě (např. 105 °C) do konstantní hmotnosti (zpravidla 5hod) a hmotnost vysušeného podílu se přepočítá na procento sušiny.
 - do zvážené vysoušecí misky předem vysušené při definované teplotě se naváží vzorek
 - sušení se provádí v elektrické sušárně při definované teplotě
 - po vychladnutí v exsikátoru se miska se vzorkem zváží
 - hmotnost zbytku se přepočítá na obsah sušiny v hmotnostních procentech

$$x = \frac{m_a}{m_{vz}} \cdot 100$$

x % obsah sušiny, m_a hmotnost vysušeného vzorku g, m_{vz} navážka vzorku v g

Rozpuštěné a nerozpuštěné látky ve vodě

- přítomnost veškerých látek ve vodě - odpaření vody z odměřeného množství vzorku na vodní lázni, vysušení odparku do konstantní hmotnosti při 105 °C a zvážení
- přítomnost nerozpuštěných látek - kvantitativní zachycení z přesně odměřeného objemu homogenního vzorku na filtru, vysušení při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti a zvážení

Refraktometrie

- podstatou metody je měření indexu lomu
- index lomu je bezrozměrná veličina
- dopadá-li paprsek na fázové rozhraní, mohou nastat dva jevy:
 - reflexe (odraz) – úhel dopadu α paprsku se rovná úhlu odrazu α'
 - refrakce (lom) – při průchodu paprsku do jiné fáze se paprsek láme v důsledku rozdílné rychlosti světla v obou fázích
 - úhel lomu β je menší než úhel dopadu α tehdy, když paprsek přechází do fáze, ve které je proti původní fázi rychlost světla nižší (lom ke kolmici)
 - v opačném případě nastává lom od kolmice
- úhly dopadu, odrazu i lomu se měří mezi paprskem a kolmicí spuštěnou na fázové rozhraní

Refraktometrie

- index lomu je poměr rychlostí světla v obou fázích
- poměr rychlosti světla ve vakuu (c) a rychlosti světla v dané látce (v) se nazývá **absolutní index lomu** (n):

$$n = \frac{c}{v}$$

tento parametr je pro danou látku charakteristickou veličinou

- nepřechází-li světelný paprsek z vakua, ale z jedné látky o n_1 do druhé o n_2 , je definován **relativní index lomu** látky (vzhledem k látce 1) poměrem absolutních indexů lomu obou látek:

$$N_{1,2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{v_1}{v_2}$$

- hodnota indexu lomu závisí na teplotě a vlnové délce světelného paprsku
- v tabulkách se uvádí index lomu pro danou teplotu (např. 25°C) a vlnovou délku (obvykle pro dublet D sodíkové výbojky)
- dále index lomu závisí na hustotě a koncentraci látky
- index lomu má aditivní charakter, tj. velikost výsledné hodnoty indexu lomu směsi se rovná součtu indexů lomu jejích jednotlivých složek

Refraktometrie

- používá se pro kvalitativní a kvantitativní analýzy látek a jejich směsí a ke stanovení čistoty látek
 - přístroje měřící index lomu - refraktometry
 - měření indexu lomu pevných látek, kapalin i plynů
 - zařízení pro kontrolu a dodržení technologických postupů - chemický, automobilový a potravinářský průmysl, zdravotnictví, strojírenský a kovoobráběcí průmysl, chovatelství, zemědělská výroba
-
- **Abbeův refraktometr**
 - univerzální
 - měření především kapalných a pevných látek

 - **Pulfrichův refraktometr**
 - lze měřit i disperze látek pevných ale i kapalných

 - **ponorný refraktometr**
 - měření indexu lomu kapalin

Refraktometrie

➤ ruční hranolové mechanické refraktometry

- tvořené zešikmeným skleněným hranolem (slouží současně jako snímací plocha i přijímač světla z okolí), příklopným víčkem a okulárem se stupnicích
- stupnice cejchovaná v univerzálních jednotkách refrakčního indexu n_D nebo stupnice konkrétní veličiny, po kterou je daný refraktometr určen
 - *na šikmou plochu hranolu se kápne několik kapek testované kapaliny*
 - *přiklopí se průsvitné víčko, které provede rozprostření kapaliny pro celém hranolu*
 - *hranol se namíří proti světlu*
 - *na kruhovém průzoru se svislou stupnicí je možné vidět horizontálně rozdělené rozhraní světlé a temné části*
 - *toto rozhraní mezi neosvětlenou a osvětlenou plochou na stupnici ukazuje výslednou hodnotu měření buď refrakčního indexu nebo konkrétní měřené veličiny kapaliny*
- měření hodnoty cukernatosti, bodu tuhnutí chladicí kapaliny aj.

Refraktometrie

➤ elektronické refraktometry

- průmyslové elektronické refraktometry pro provozní účely
- obsahují vlastní zdroj světla a vnitřní snímací elektroniku - využívají měření mezního úhlu
- vyhodnocuje se světlo odražené od rozhraní mezi hranolem a měřeným médiem

Turbidimetrie a nefelometrie

- metody využívající rozptylu světla částicemi v suspendovaných a koloidních roztocích
- při průchodu světelných paprsků kapalinou, která obsahuje jemně rozptýlené nerozpuštěné částice (suspenze, koloidní disperze), dochází k rozptylu světla do všech směrů
- intenzita procházejícího světla se zmenšuje v závislosti na koncentraci suspendovaných částic

koncentraci suspendovaných částic lze zjišťovat dvojím způsobem:

- měřením světelného toku po průchodu prostředím ve směru dopadajícího světelného toku ze zdroje - **turbidimetrie**
- měřením světelného toku, který je částicemi odražen kolmo nebo pod určitým úhlem na směr dopadajícího paprsku – **nefelometrie**
- intenzita rozptýleného světla závisí na koncentraci částic ve vzorku (měřený parametr) a dále na úhlu rozptylu, vlnové délce použitého světla a na vlastnostech nerozpustných částic v kapalině (velikost částic, tvar, barva, index lomu)
- velmi citlivé metody – lze stanovit objemové koncentrace 10^{-5} % i nižší
- využití: v úpravnách vody (kontrola funkce filtrů, sledování kvality zdrojů pitné vody, sedimentující látky v odpadních vodách), při měření koncentrace suspenzí (např. koncentrace biomasy ve fermentačním médiu)

Turbidimetrie a nefelometrie

➤ zákal vod

- povrchové vody – suspendované nerozpuštěné částice, nerozpuštěné anorganické i organické látky
 - jsou to hydratované částice železa, hliníku, jílové částice, koloidní látky organického charakteru, bakterie, řasy a plankton
- podzemních vody - nerozpuštěné anorganické látky
- snímačů zákalu se používá při kontrole pitné vody, sledování kvality neupravené vody, ke kontrole pískových filtračních zařízení a řízení jednotlivých stádií při úpravě vody ale také při měření sedimentujících látek v odpadních vodách

turbidimetrické určování zákalu - postup stanovení při měření absorbance

- *kyveta délky 5 cm se naplní dobře roztřepaným vzorkem a měří se absorbance při 560 nm*
- *v průběhu měření nesmí suspenze sedimentovat*
- *u zbarvených vzorků se zákal odstředuje nebo filtruje přes membránový filtr a absorbance odstředěného (filtrovaného vzorku) se odečítá od absorbance původního vzorku*
- *zákal se udává v turbidimetrických formazinových jednotkách ZF (pro pitnou vodu je max. hodnota zákalu 5 ZF)*
- *vypočítá se z rovnice kalibrační přímky*
- *jako pracovní suspenze se používá roztok formazinu*

Analyzátory plynů

Tepelně-vodivostní analyzátory

- tepelná vodivost plynu - fyzikální konstanta charakterizují čisté plyny
- transportní děj - množství tepla, které projde definovanou plochou za určitý čas
- tepelná vodivost plynu je tím větší, čím menší je průměr molekuly a čím vyšší je teplota a měrné teplo plynu
- tepelná vodivost vodíku a helia řádově převyšuje tepelnou vodivost všech ostatních technicky důležitých plynů

- měření diferenčně ve dvou komorách - jedna obsahuje analyzovaný, druhá referenční plyn
- při změně složení plyné směsi se změní v důsledku změny tepelné vodivosti odpor měřicích vláken v komorách
- signál je úměrný koncentraci měřené látky

- vhodné pro binární směsi nebo jejich ekvivalenty sestávající z plynů o dostatečném rozdílu měrných tepelných vodivostí
- pro analýzu plyných směsí jako např. H_2 a N_2 , H_2 a O_2 , CH_4 a vzduch, CO_2 a vzduch, SO_2 a vzduch
- detektory v plynových chromatografech
- tepelně-vodivostní analyzátory pracují po dlouhou dobu téměř bez obsluhy i v nejtěžších provozních podmínkách

Analyzátory plynů

Magnetické analyzátory

- chování plynů v magnetické poli - plyny paramagnetické a diamagnetické
- charakteristickou konstantou - **magnetická susceptibilita κ**
 - fyzikální bezrozměrová veličina popisující chování látek ve vnějším magnetickém poli
- $\kappa > 0$... paramagnetické látky (látky jsou vtahovány do magnetického pole) - O_2 , NO, NO_2 , ClO_2
- $\kappa < 0$... diamagnetické látky (látky jsou z magnetického pole vypuzovány) - většina technicky důležitých plynů
- magnetické analyzátory jsou s především specifické pro kyslík
- kontrola spalovacích a dalších oxidačních procesů v chemickém průmyslu, hutnictví, cementárnách, teplárnách

Analyzátory plynů

Infračervené analyzátory

- automatická analýza plynů - absorpční spektrofotometrie v infračervené oblasti spektra $4000 - 670 \text{ cm}^{-1}$
- absorpce infračerveného záření molekulami látek
- V IČ spektrometrii se místo vlnové délky používá vlnčet

- infračervené záření vychází ze dvou zářičů
- svazky paprsků procházejí měřicí a srovnávací kyvetou do detektoru
- srovnávací kyveta je naplněna plynem - neabsorbuje infračervené záření
- měřicí kyvetou protéká analyzovaný plyn - dochází k pohlcení záření příslušných vlnových délek
- na detektor dopadá záření zeslabené úměrně ke koncentraci vzorku

- široké rozmezí měřicích rozsahů
- vysoká selektivita
- sledování oxidu uhelnatého a dalších látek ve vzduchu v koncentracích okolo hranice toxicity či hranice předepsané hygienickými normami

Měrná tepelná kapacita

- teplo - základní pojem termodynamiky – spjato s procesem předávání energie
- jedno těleso může dodat druhému tělesu energii nejen konáním práce ale také předáním tepla
- **tepelná kapacita** těles (pro všechny skupenské stavy)
- množství tepla, které musíme tělesu dodat, abychom zvýšili jeho teplotu o jeden kelvin, nazýváme tepelnou kapacitou C tělesa:

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

- tepelná kapacita závisí na hmotnosti tělesa, na jeho chemickém složení a na podmínkách, za jakých bylo tělesu teplo dodáno
- tepelné kapacity dvou těles chemicky totožných jsou v poměru jejich hmotností, mezi tepelnou kapacitou C a hmotností m tělesa platí přímá úměrnost

$$C = cm$$

- c konstanta charakteristická pro každou látku, nazývá se **měrná tepelná kapacita** (tj. tepelná kapacita jednotky hmotnosti dané látky)
- kalorimetr

Termická analýza

- soubor metod, při kterých je v definované atmosféře sledována některá vlastnost vzorku v závislosti na čase nebo teplotě, zatímco teplota vzorku je řízeným způsobem měněna
- pochody probíhající při zahřívání nebo ochlazování vzorků pevných látek - dehydratace, oxidace, tepelná disociace, krystalizace, tání, sublimace, polymerace, fázové přeměny aj.

Základní metody termické analýzy dle sledované veličiny:

- Termogravimetrie (TG) – změna hmotnosti analyzovaného vzorku v závislosti na teplotě nebo čase
- Derivační termogravimetrie (DTG) – zjišťuje první derivaci změny hmotnosti
- Diferenční termická analýza (DTA) – teplotní rozdíl mezi analyzovaným vzorkem a referenční látkou
- Derivační diferenční termická analýza (DDTA) – sleduje první derivaci teplotního rozdílu mezi vzorkem a referenční látkou
- Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) – měřenou veličinou je reakční entalpie
- Termodilatometrická analýza (TD) – sleduje změny objemu
- Simultánní termická analýza (STA) – využívá současně dvou metod pro studium fyzikálních vlastností (např. TG/DSC, TG/DTA)

Termogravimetrie (TG)

- měření změn hmotnosti analyzovaného vzorku při jeho plynulém zahřívání nebo ochlazování
- změny hmotnosti se vyjadřují v závislosti na teplotě $m = f(T)$ resp. čase $m = f(t)$ termogravimetrickými křivkami
- změny hmotnosti látek při jejich zahřívání - snížení hmotnosti zkoumané látky - dochází k uvolňování plynné složky, např. u tepelného rozkladu monohydrátu šťavelanu vápenatého
- látka při zahřívání zvýší svoji hmotnost – např. oxidace nešlechtilých kovů, kdy vzniká oxid nebo hydroxid příslušného kovu

Termogravimetrie (TG)

Popis termogravimetrické křivky:

- TG křivky podávají informace o složení zkoumaného vzorku, jeho tepelné stálosti, teplotním rozkladu a také o produktech vznikajících při rozkladu
- osa x - čas (v min), popř. teplota (ve °C nebo K)
- osa y - hmotnost (v mg nebo %)
- TG křivka ve svém průběhu obsahuje tzv. prodlevy a zlomy
- prodlevy jsou úseky, kdy ještě nedošlo k žádné změně hmotnosti vzorku
- zlomy naopak naznačují, že se analyzovaný vzorek začíná rozkládat (mění svoji hmotnost)
- po dosažení určité teploty nastává další prodleva
- jednotlivé zlomy představují úbytky hmotnosti

Diferenční termická analýza (DTA)

- sleduje pochody, při kterých dochází ke změnám fyzikálních vlastností zkoumaného vzorku
- změny se projevují uvolňováním nebo spotřebováváním tepelné energie (tj. exotermické a endotermické pochody)
- k těmto dějům dochází při plynulém ohřevu nebo ochlazování analyzovaného vzorku a srovnávacího vzorku
- porovnávají se změny teplot zkoumaného vzorku se srovnávacím vzorkem, který těmto změnám nepodléhá

- teplotní rozdíl ΔT se zaznamenává graficky jako teplotní resp. časová závislost $\Delta T = f(T)$ resp. $\Delta T = f(t)$ nazývaná jako **křivka přímého ohřevu**
- křivka vykazuje maxima nebo minima podle toho, zda došlo k exotermní nebo endotermní reakci

Diferenční termická analýza (DTA)

Kvalitativní a kvantitativní analýza

- křivka DTA – lze vyčíst přítomnost a charakter děje, časový průběh, počáteční a koncovou teplotu a vratnost dějů
- umožňuje určit minerály, horniny, rudy a rozpoznat nečistoty
- porovnáním křivek zjištěných při DTA a křivek známých látek v literatuře a z teplot, které odpovídají vrcholům píků, možno určit přítomnost dané látky, pro níž je tato teplota charakteristická
- větší přesnost a zjištění druhu děje (fázové přeměny, strukturní změny, dehydratace, oxidace, redukce apod.) - kombinace DTA kombinovat s jinými analytickými metodami (např. TG)
- DTA slouží také ke stanovení obsahů jednotlivých složek vzorku, kdy určujeme velikost ploch píků na křivce DTA

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

- látka a referenční materiál se podrobí stejnému řízenému teplotnímu programu
- zaznamenává se rozdíl energie absorbované látkou a referenčním materiálem jako funkce teploty
- pokud u vzorku dojde k fázovému přechodu - změna zaznamenána jako endotermická (tání) nebo exotermická (tuhnutí) odchylka od základní linie záznamu tepelného toku

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

- měření spočívá v konstantní rychlosti ohřívání/chlazení (typicky $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) dvou nádob, jedna nádoba je prázdná (referenční) a druhá obsahuje vzorek
- tepelný tok do jednotlivých nádob se liší z důvodu složení vzorku a fázových změn probíhajících ve vzorku
- měříme rozdíl v tepelných tocích do jednotlivých nádob - tento údaj vynášíme proti teplotě
- tepelné vlastnosti materiálů - určení teplot tání, skelných přechodů a krystalizací materiálů a měření tepelných kapacit
- studium polymerů, emulzí, kinetiky reakcí či tepelné vodivosti materiálů
- standardní teplotní rozsah přístrojů je -100 až 600°C
- spotřeba velmi malého množství vzorku - navážka od 1 mg do 100 mg

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Tepelná kapacita

- vyjadřuje množství tepla potřebné ke zvýšení teploty o 1 K
- udává se v Joulech na Kelvinech
- tepelnou kapacitu můžeme vyjádřit pomocí tepelného toku a rychlosti ohřevu
- tepelný tok je množství tepla dodaného za čas

Skelný přechod

- spojen se změnou vnitřní struktury materiálů
- pod teplotou skelného přechodu je materiál křehký a tvrdý
- nad teplotou skelného přechodu se materiál stává pružným
- teplota skelného přechodu (T_g) - hodnota uprostřed tohoto přechodu - inflexní bod křivky

Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Krystalizace

- exotermický proces - dochází ke snížení dodávaného tepla do systému - záporný pík na křivce
- teplota krystalizace (T_c) se určuje v lokálním minimu píku
- teplo krystalizace lze získat integrací píku

Tání

- endotermický proces
- teplota materiálu zůstává konstantní navzdory kontinuálnímu ohřívání - absorpce tepla do vzorku - přeměna energie na tání
- na DSC křivce stejný tvar píku jako krystalizace ale v opačném směru
- teplota tání (T_m) deklarována jako vrchol píku
- polydisperzní systémy (polymery) mají na rozdíl od čistých monodisperzních systémů oblasti teplot tání a krystalizace, tj. celý vzorek neroztaje či nezkrytalizuje při jedné teplotě

Bod tání

- teplota, při níž dochází za atmosférického tlaku k přechodu z pevného do kapalného skupenství (za ideálních podmínek odpovídá bodu tuhnutí)
- u mnoha látek dochází k fázovému přechodu v rozmezí teplot - rozmezím bodu tání
- v praxi se při zahřívání/ochlazování vzorku zkoušené látky za atmosférického tlaku stanoví teploty počátku tání/tuhnutí a konce tání/tuhnutí

Kapilární metoda

- malé množství jemně rozmělněné látky se vpraví do kapiláry
- kapilára se zahřívá spolu s teploměrem - rychlost nárůstu teploty během tání se nastaví na méně než 1 K/min
- stanoví se teploty počátku a konce tání
- detekce pomocí prostřednictvím změny optických vlastností látek při tání (neprůhledných se mění na průhledné)
- metoda není vhodná pro silně zbarvené látky

Bod tání

Zahřívací bloky

Koflerův zahřívací stolek

- tvořen dvěma kovovými částmi s různou teplotní vodivostí
- teplotní gradient je po celé délce lineární
- teplota stolku se může měnit od 283 do 573 K
- pro stanovení bodu tání se látka nanese v tenké vrstvě přímo na povrch stolku
- během několika sekund se vytvoří ostrá dělicí linie mezi kapalnou a pevnou fází
- teplota se odečte v místě dělicí linie

Tavící mikroskop

- velmi malé množství zkoumaných látek
- ohřívací komora s kovovou deskou, na kterou se umístí vzorek

Menisková metoda

- použití především pro polyamidy
- vizuálně se stanoví teplota, při které se zřetelně posune meniskus silikonového oleje uzavřeného mezi ohřívacím blokem a skleněnou krycí destičkou umístěnou na vzorku zkoušeného polyamidu

Bod tuhnutí

- vzorek do speciální zkumavky, která se umístí do přístroje pro stanovení bodu tuhnutí
- během ochlazování se vzorek nepřetržitě pomalu míchá a ve stanovených intervalech se odečítá teplota
- teplota konstantní po několika odečtech - zaznamenána jako bod tuhnutí
- podchlazení je nutno zabránit udržováním rovnováhy mezi pevnou a kapalnou fází
- metody stanovení: DTA, DSC

Bod tekutosti

- metoda pro minerální oleje - vhodná pro měření olejovitých látek s nízkým bodem tání
- po počátečním zahřátí se vzorek určitou rychlostí ochlazuje a v intervalech po 3 K se stanovuje jeho tekutost
- nejnižší teplota, při níž je ještě pozorován pohyb látky - bod tekutosti

Bod varu

- standardní bod varu je definován jako teplota, při které je tlak par dané kapaliny roven 101,325 kPa
- pokud se měření bodu varu neprovádí za normálního tlaku - závislost tlaku par na teplotě popisuje rovnice:

$$\log P = \frac{\Delta H_V}{2,3RT} + konst$$

P tlak par látky v Pa

ΔH_V výparné teplo v $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

R univerzální molární plynová konstanta = $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

T termodynamická teplota v K

- bod varu se uvádí s ohledem na okolní tlak při měření

Bod varu

Stanovení ebulliometrem

- kapalina se v přístroji zahřívá za rovnovážných podmínek při atmosférickém tlaku dokud nezačne vřít

Dynamická metoda

- měření teploty kondenzace páry teploměrem umístěným za varu ve zpětném toku (refluxu)
- možnost změny tlaku

Destilační metoda

- destilace kapaliny a měření teploty kondenzace páry, stanovuje se také množství destilátu

Postup podle Siwoloffa

- vzorek se zahřívá ve zkumavce v tepelné lázni
- do zkumavky se vzorkem je umístěna zatavená kapilára, v jejíž spodní části se nachází vzduchová bublinka
- před dosažením bodu varu začnou z varné kapiláry rychle unikat bublinky
- bodu varu je dosaženo, když při ochlazování ustane unikání bublinek a kapalina začne v kapiláře stoupat
- příslušný údaj na teploměru je bodem varu látky

DTA, DSC

Destilace

- oddělování kapalných látek (nebo kapalných látek od netěkavých) na základě různé teploty varu
- uplatnění v průmyslu při zpracování ropy, separační metoda v organické chemii
- při zahřátí dvousložkové směsi na teplotu varu přechází do plynné fáze směs bohatší na těkavější složku

Prostá destilace

- oddělení rozpouštědla od netěkavé látky
- oddělení dvou látek o podstatně rozdílné teplotě varu

Destilace

Frakční destilace

- rozdělení směsi kapalin o blízké teplotě varu
- první destilát se rozdělí na několik frakcí (podílů) - přední podíl, hlavní podíl a destilační zbytek
- jednotlivé podíly se pak znovu rozdestilovávají

Rektifikace

- frakční destilace s použitím destilační kolony
- na koloně dochází k opakovanému ustavení rovnováhy kapalina – pára
- dělená kapalná směs se varem mění v páru obohacenou těkavější složkou
- plynná fáze stoupající zespodu vzhůru kondenzuje a stéká dolů
- stoupající plynná fáze přichází opakovaně do styku s protiproudě stékajícím kondenzátem, který se stoupajícími parami znovu vyhřívá a dochází k opětovnému obohacení plynné fáze těkavější složkou
- teplota varu směsi v koloně směrem vzhůru klesá
- celý děj se v koloně mnohonásobně opakuje
- kondenzát vracející se kolonou se nazývá zpětný tok nebo také reflux

Destilace

Destilace za sníženého tlaku

- s klesajícím tlakem klesá bod varu destilované látky
- destilace látek, které by se při své teplotě varu za normálních podmínek rozkládaly, oxidovaly ...
- vakuová destilace pro úpravu odpadních vod
- destilace ropy - výroba oleje - mazadla, vazelína; parafín; asfalt - úprava vozovek, stavebnictví, izolace proti vlhkosti

Destilace s vodní parou

- destilace málo těkavých látek, které se s vodou nemísí, aniž by bylo nutné je zahřívat na jejich bod varu

Tlak par

- tlak par látky = tlak nasycené páry nad pevnou nebo kapalnou látkou
- při termodynamické rovnováze je tlak par čisté látky pouze funkcí teploty
- jednotka v soustavě SI je Pascal

Dynamická metoda

- měření teploty varu při daném tlaku

Statická metoda

- měření tlaku par, který se ustaví při termodynamické rovnováze v uzavřeném systému při dané teplotě
- vhodná pro jednosložkové i vícesložkové pevné látky a kapaliny

Váhy pro měření tlaku par

- ve vakuu se stanoví množství látky, které opustí měřicí celu za časovou jednotku otvorem známé velikosti

Měření hmotnostního úbytku nebo měření záchytem parní fáze

- stanovení hmotnosti par testované látky unikající za jednotku času z Knudsenovy komůrky za podmínek vysokého vakua
- hmotnost difundujících par – stanovením úbytku hmotnosti komůrky nebo kondenzace par při nízké teplotě

Tlak par

Metoda nasycení plynu

- nad látkou se vede proud inertního nosného plynu tak, že se nasytí jejími parami
- množství látky, které se přenese známým množstvím nosného plynu - zachycení ve vhodném lapači nebo průtokovou analytickou technikou

Rotující tělísko

- v zařízení s rotujícím tělískem je měřicím prvkem malá ocelová kulička zavěšená v magnetickém poli, která vysokou rychlostí rotuje
- tlak plynu se odvozuje ze zpomalení ocelové kuličky, které je závislé na tlaku plynu

Fyzikální procesy čištění odpadních vod

Flotační zařízení

- separace jemných nebo gravitačně obtížně oddělitelných suspenzí
- princip - vynášení odstraňovaných látek k hladině jemnými bublinkami plynů (nejčastěji vzduchem)
- dispergované částice mohou být tuhého i kapalného skupenství, tvořící suspenze nebo emulze
- vznik mikrobublin (optimální velikost 10 až 100 μm):
 - snížení tlaku v systému = vakuová flotace
 - jemnobublinné provzdušnění = volná flotace
 - expanze vody nasycené vzduchem při zvýšeném tlaku = tlaková flotace
 - denitrifikační pochody v biomase za vzniku plynného dusíku = biologická flotace
 - přidavek chemikálií uvolňujících plyn = chemická flotace
 - elektrolýzou vody = elektroflotace - na katodě se vylučuje vodík a na anodě kyslík – bublinky

Sorpční pochody

- sorbenty - aktivní uhlí, popílek..

Fyzikální procesy čištění odpadních vod

Extrakce

- postup, kterým se z jedné kapaliny převádí látka do jiné kapaliny na základě rozdílné rozpustnosti této látky v obou kapalinách
- voda a organické rozpouštědlo s vodou nemísitelné
- čím je rozpustnost látky v rozpouštědle větší než ve vodě, tím je extrakce účinnější
- protřepeme-li vodný roztok látky s rozpouštědlem, dojde k rozdělení látky mezi rozpouštědlo a vodu v poměru, který vyjadřuje tzv. *rozdělovací koeficient*:

$$K = \frac{c_{rozp}}{c_{voda}}$$

kde c_{rozp} je koncentrace látky v rozpouštědle a c_{voda} je koncentrace látky ve vodném roztoku

Ionexy

- látky, které z roztoků diferencovaně zachycují určité látky (jejich ionty)

Filtrace

- proces, při němž jsou částice zachycovány na přepážce nebo ve vrstvě materiálu
- odstranění částic dle velikosti: česle a síta (> 1 mm), mikrosíta (> 10 μm) a mikrofiltry (> 0,1 μm)

Fyzikální procesy čištění odpadních vod

Dělicí metody na principu polopropustných membrán

polopropustné membrány - propouštějí molekuly vody a pak jen částice určité velikosti nebo určitého elektrického náboje (dle typu membrány)

Ultrafiltrace

- zachycení částic od cca 5 μm do 0,1 μm
- čištění koloidních roztoků např. olejových emulzí, separace hydroxidů kovů, vyloučených v koloidní formě

Nanofiltrace

- zachycení částic velikosti od 1 do 10 nm (MW 200 až 20 000 Da) - organické sloučeniny (cukry)

Reverzní osmóza (vratná osmóza)

- tlakový membránový proces pro oddělení částic v rozsahu 0,1 až 1 nm
- separační mechanismus založen na rozdílech v rozpustnosti a difúzi rozpouštědla a rozpuštěných látek v membráně

Dialýza

- prostup malých molekul a iontů membránou vlivem koncentračního rozdílu na obou stranách membrány
- oddělení solí

Elektrodialýza

- bipolární membrány, tj. membrány propouštějících selektivně jen kationty nebo jen anioty

Fyzikální procesy čištění odpadních vod

Stripování

- proudem procházejícího plynu jsou z kapaliny odstraňovány těkavé látky
- plyn: vzduch, kouřové plyny a vodní páru
- odstranění těkavých látek organických (alifatické a aromatické uhlovodíky, jejich chlorované a nitrované sloučeniny, fenoly a jejich deriváty, pesticidy) i anorganických (amoniak, sulfan, oxid uhličitý, kyanovodík)

Srážecí reakce

- převedení látek z rozpuštěné formy do formy nerozpustné – separace od kapalného prostředí sedimentací, filtrací

Fyzikální procesy čištění odpadních vod

Sedimentace

- gravitační separace nerozpuštěných látek s hustotou vyšší než je hustota vody a s dostatečnou sedimentační rychlostí
- separace suspendovaných částic větších než 10 μm
- suspenze tvořené z částic zrnitých a vločkovitých
- suspenze z částic zrnitých - částice nemění při usazování svůj tvar (suspenze hlinito-jílovitých částic, kaolinu, uhelného prachu, částic rudy, CaCO_3)
- vločkovité suspenze - pevné částice netvoří s kapalinou ostré rozhraní - částice se pohybuje – dle hustoty sedimentuje nebo flotuje

Čiření

- proces používaný pro odstranění koloidních, příp. jemně suspendovaných částic z vody
- převedení malých částic na větší, které lze separovat sedimentací, filtrací
- destabilizace koloidních částic a vytvořením podmínek pro jejich spojování (aglomeraci)
- přídavek sloučenin zvaných koagulanty a proces destabilizace se nazývá koagulací
- koagulanty jsou soli železa a hliníku (síran hlinitý, síran železitý, bezvodý chlorid železitý aj.)

Metody pro charakterizaci částic

Měření velikosti

- ensemblové metody - nízké rozlišení a nízká citlivost, ale široký dynamický rozsah velikostí a vysoká statická přesnost
- čítací metody - zjištění malého počtu malých nebo velkých částic ležících mimo dané meze - vysoké rozlišení a citlivost, úzký dynamický rozsah velikostí a nízká statická přesnost

Ensemblové metody

Sedimentace

- Andreasenův přístroj (válec a pipeta s trojcestným kohoutkem)
- velikost částic určena nepřímo z pádové rychlosti v kapalném nebo plynném prostředí, v gravitačním nebo odstředivém poli
- suspenze připravována dle normovaného postupu - nutná dostatečná dispergace vzorků
- suspenze se nechá stát – v předem stanovených časových intervalech se sleduje koncentrace suspenze v určitém místě, tj. v určité výšce sedimentačního sloupce
- určení koncentrací probíhá odebráním malého množství suspenze pipetou - stavení hmotnosti sušiny - kumulativní obsah všech velikostních frakcí, které byly v okamžiku odběru vzorku ve vlnosu
- časové intervaly mezi odběrem jednotlivých vzorků by měly růst geometrickou řadou

Metody pro charakterizaci částic

Sítová analýza

- sada sít se známou velikostí otvorů
- definované rozmezí velikosti částic na jednotlivých sítích
- nevýhoda - časová náročnost a destruktivita vzhledem k zrnitosti vzorku (látky s nízkou mechanickou pevností)
- síta se sestavují ve směru gravitačního transportu do bloku s postupně se zmenšujícími oky na sítích
- kovová drátová síta se používají v rozmezích od 40 μm do 4 mm

Laserová difrakce

- laserové světlo dopadá na částice a je vychýleno za svého původního směru
- v závislosti na velikosti a optických vlastnostech částice se světlo rozptyluje do jistého prostorového úhlu
- ze získaného spektra se poté pomocí zpětné metody vypočítá rozdělení částic dle velikosti
- rozsah měření velikosti částic se pohybuje v rozmezí 0,08 – 2000 μm

Dynamický rozptyl světla

- metoda, která se používá pro měření submikronových částic ($< 1\mu\text{m}$)
- přístroje využívají dynamický rozptyl světla měří Brownův pohyb a uvádí jej do vztahu s velikostí částic

Metody pro charakterizaci částic

Čítací metody

Mikroskopická obrazová analýza

- rozměry větší než několik μm

Optické čítání částic

- monitorování prostředí (vnější atmosféra, čisté prostory, kontrola čistoty atd.) a kontrola jakosti určitých průmyslových výrobků v práškové formě
- přístroje - čítače částic

Metody pro charakterizaci částic

Pórovitost

- poměr objemu pórů v určitém množství materiálu k celkovému objemu tohoto materiálu = celková pórovitost
- bezrozměrná nebo v procentech
- zjišťuje se u pevných látek nebo jednotlivých zrn látek sypkých
- rozměry a rozdělení pórů - optické metody
 - adsorpční hystereze

Objemová hmotnost a hustota

- hmotnost objemové jednotky příslušné látky
- objemová hmotnost - uvažuje se objem celého kusu materiálu se všemi póry a dutinami (objem V)
- hustota - počítá se pouze s objemem vlastní látky beze všech dutin a pórů (objem V_h)

Hustota

$$\rho = \frac{m}{V_h}$$

m hmotnost materiálu, V_h objem vlastního materiálu (pevné fáze) bez všech dutin, pórů a mezer

Objemová hmotnost

$$\rho_V = \frac{m}{V}$$

m hmotnost materiálu, V objem materiálu včetně dutin a pórů

Metody pro charakterizaci částic

Měrný povrch

- vyjadřuje celkovou povrchovou plochu všech zrn jednotkového množství látky
- jednotka $\text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1}$
- čím je látka jemnější, tím je měrný povrch větší
- popisování zrnitosti měrným povrchem - u velmi drobných materiálů, kde síťový rozbor nedává spolehlivé výsledky

Literatura:

- Cibulka I. a kol., 2006. Základní fyzikálně-chemické veličiny a jejich měření, VŠCHT Praha [online]. [cit. 2.3.2023].
Dostupné z: https://ufch.vscht.cz/files/uzel/0013864/ZaklaFyzChemVelicin_all_7.pdf?redirected
- Januš P., 2012: Nejistoty měření dynamické viskozity, VUT Brno [online]. [cit. 2.3.2023].
Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/xmlui/bitstream/handle/11012/9877/final-thesis.pdf?sequence=-1&isAllowed=y>
- Kadlec K., 2018. Měření hmotnosti – průmyslové vážení (část 1.), Měření provozních veličin v cukrovarnictví. Listy cukrovarnické a řepařské [online]. [cit. 6.3.2023].
Dostupné z: http://www.cukr-listy.cz/on_line/2018/PDF/41-46.pdf
- Klouda P., 2003. Moderní analytické metody, nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava. ISBN 80-86369-07-2.
- Pinkas J., 2009. Metody termické analýzy, MUNI [online]. [cit. 14.3.2023].
Dostupné z: <https://www.sci.muni.cz/chemsekcetqir/termanal.pdf>
- Rulík M., 2020: Čištění odpadních vod, MUNI [online]. [cit. 14.3.2023].
Dostupné z: https://is.muni.cz/el/sci/jaro2020/E2240/Principy_cistení_odpadnich_vod.pdf
- Zárýbnická N., Pospíšil J. 2012. Možnosti stanovení velikosti tuhých částic, Energie z biomasy XIII [online]. [cit. 6.3.2023].
Dostupné z: https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2012/15_ZARYBNICKA.pdf
- Volka K. a kol., 2000. Analytická chemie I, VŠCHT Praha, ISBN 80-7080-245-6.
- Volka K. a kol., 2000. Analytická chemie II, VŠCHT Praha, ISBN 80-7080-227-8.
- Nařízení komise (ES) č. 440/2008 ze dne 30. května 2008, kterým se stanoví zkušební metody podle nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek [online]. [cit. 13.3.2023].
Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/HTML/?uri=CELEX:32008R0440&from=PL>



Metody stanovení základních chemických charakteristik

prof. Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D.

Ing. Anna Hurajová, Ph.D.

ADAPT UTB: Adaptabilní, Digitální, Agilní, Progresivní, Transformace UTB ve Zlíně, reg. č.
NPO_UTB_MSMT-16585/2022

 Univerzita Tomáše Bati
Centrum polymerních systémů

Obsah

1. Principy analýz ŽP
2. Legislativní ukotvení environmentálních analýz
3. Postupy sběru a úpravy vzorků
4. Chemické výpočty a jejich aplikace pro praxi
5. Metody stanovení základních fyzikálních charakteristik
- 6. Metody stanovení základních chemických charakteristik**
7. Vybrané aspekty spektroskopických metod pro environmentální analýzu
8. Principy stanovení organických polutantů v environmentu
9. Principy stanovení anorganických polutantů v environmentu
10. Biotransformace polutantů v environmentu
11. Metody odstraňování a stabilizace odpadů v kontextu environmentálních analýz
12. Mikrobiologické analýzy
13. In vivo environmentální analýzy

Koncentrace

- výskyt látek v přírodě - směsi → soustavy složené z různých chemicky čistých látek, které se nazývají složky soustavy
- v praxi nutno znát zastoupení jednotlivých složek ve směsi

Molární (látková) koncentrace

- počet molů látky A v jednotkovém objemu

$$c(A) = \frac{n_A}{V} = \frac{m_A}{M_A V}$$

jednotky: mol·l⁻¹

Hmotnostní koncentrace

- hmotnost látky A v jednotkovém objemu

$$c_m(A) = \frac{m_A}{V}$$

jednotky: g·l⁻¹, mg·ml⁻¹

Koncentrace

Hmotnostní zlomek

- hmotnost látky A na jednotkovou hmotnost vzorku

$$w_A = \frac{m_A}{m}$$

jednotky: bezrozměrné

Hmotnostní procentuální koncentrace

- hmotnostní zlomek vyjádřený v %

$$w_A = 100 \cdot \frac{m_A}{m}$$

Objemový zlomek

- objem látky A v celkovém objemu vzorku

$$\varphi_A = \frac{V_A}{V}$$

jednotky: bezrozměrné

Objemová procentuální koncentrace

- objemový zlomek vyjádřený v %

$$\varphi_A = 100 \cdot \frac{V_A}{V}$$

Koncentrace

Ředění čistým rozpouštědlem

- látkové množství rozpuštěné látky zůstává zachováno
- mění se její koncentrace

$$n_1 = n_2$$

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

Smísení roztoků stejné látky

- konečné látkové množství se rovná součtu jednotlivých látkových množství

$$n_{celk} = n_1 + n_2 + n_3 \dots + n_i$$

$$c_A = \frac{c_1 V_1 + c_2 V_2 \dots + c_3 V_3}{V_1 + V_2 + \dots + V_i}$$

Ředění čistým rozpouštědlem

- původní hmotnost rozpuštěné látky zůstává stejná
- mění se procentuální koncentrace

$$m_1 w_1 = m_2 w_2$$

Smísení roztoků stejné látky

- konečná hmotnost rozpuštěné látky je rovna součtu jednotlivých hmotností

$$m_1 w_1 + m_2 w_2 + \dots + m_i w_i = m_x w_x$$

$$m_x = m_1 + m_2$$

$$w_x = \frac{m_1 w_1 + m_2 w_2 \dots + m_3 w_3}{m_1 + m_2 + \dots + m_i}$$

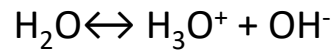
pH

- záporný dekadický logaritmus aktivity (koncentrace) oxoniových iontů H_3O^+ ve zředěném vodném roztoku

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

➤ autoprotolýza vody

- proces, při kterém se tvoří ionty H_3O^+ a OH^-
- rovnovážná konstanta K_w - iontový součin vody, při 25°C roven 10^{-14}



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$\log K_w = \log[\text{H}_3\text{O}^+] + \log[\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = \log [\text{OH}^-] + 14$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

- neutrální roztok $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$
- kyselý roztok $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$
- zásaditý roztok $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$

pH

pH stupnice

- slouží k porovnávání roztoků podle toho, jak jsou kyselé nebo zásadité
- rozsah 0 – 14

kyselé roztoky pH < 7

neutrální roztoky (čistá voda) pH = 7

zásadité roztoky pH > 7

pH pitné vody - zákonem stanovená hodnota 6,5–9,5

- pH se zjišťuje u roztoků kyselin, zásad, solí při kontrolách zdrojů pitné vody, ale i při kontrole odpadních vod
- u pitné a odpadní vody se kontroluje, jestli je pH v určitém rozmezí odpovídajícím bezproblémovému stavu

pH

Orientační měření

- indikátorové papírky (tj. acidobazické indikátory) - nejdostupnější, nejlevnější
- papírové proužky „napuštěny“ různými chemickými látkami, tzv. indikátory - na základě pH (kyselosti/zásaditosti) roztoku mění barvu v důsledku probíhajících chemických reakcí
- lakmus – červený v kyselině a modrý v zásadě
- fenolftalein – bezbarvý v kyselině a fialový v zásadě

speciální roztoky pro měření pH kyselých nebo zásaditých roztoků

- methylořanž
- methylčerveně

pH

Potenciometrické měření pH

- stanovení aktivity oxoniových kationtů v roztoku na základě potenciometrického měření
- stupnice cejchována přímo v hodnotách pH
- elektrochemické články používané při potenciometrických metodách se skládají ze dvou elektrod
 - elektrody **referentní** - potenciál je za daných podmínek konstantní
 - chloridostříbrné, chloridortuňné (kalomelové) a merkurosulfátové
 - elektrody **měrné** (indikační) - potenciál je závislý na koncentraci stanovované látky
 - elektrody z kovu, jehož ionty jsou obsaženy v měřeném roztoku
 - iontově selektivní elektrody membránové - elektroda skleněná

skleněná elektroda

- membránová iontově selektivní elektroda
- tvořena tenkou skleněnou membránou (nejčastěji kulovitěho tvaru) ze speciálního sodno-vápenatého skla
- naplněna tlumičem o konstantním pH, do kterého je ponořena vnitřní referentní elektroda (chloridostříbrná)
- působením vody dochází k hydrolýze skleněné membrány a k vzájemné výměně sodíkových iontů ze skla za vodíkové ionty z roztoku

pH

vodíková elektroda

- základní elektroda
- k jejímu standardnímu elektrodovému potenciálu jsou vztahovány elektrodové potenciály i hodnoty standardních oxidačně-redukčních potenciálů

Elektrolytická vodivost (konduktometrie)

- konduktometrické metody jsou založené na měření vodivosti roztoků elektrolytů
- v přímé konduktometrii ze změřené vodivosti usuzujeme na obsah rozpuštěných elektrolytů
- velmi citlivá metoda umožňující měřit od velmi malých až po vysoké koncentrace rozmanitých látek
- **vodivost (konduktance) G** vyjadřuje schopnost elektrolytu vést elektrický proud
 - je definována jako převrácená hodnota elektrického odporu (resistance) R

$$G = \frac{1}{R}$$

- jednotkou je Siemens S
- vodivost se měří mezi dvěma elektrodami ponořenými do roztoku, je tedy závislá na geometrických vlastnostech vodiče (ploše elektrod S a jejich vzdálenosti l)
- zavádíme tedy **měrnou vodivost (konduktivitu) γ** , která je rovna vodivosti v měřené soustavě o jednotkovém poměru vzdálenosti a plochy elektrody dle vztahu::

$$\gamma = G \frac{l}{S}$$

- jednotkou je $S \cdot \text{cm}^{-1}$, přístroje $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
- hodnota měrné vodivosti je mírou pro koncentraci iontů měřeného roztoku

Elektrolytická vodivost (konduktometrie)

➤ Kontaktní snímače

- provozní měření elektrické vodivosti
- ponorného nebo průtočného typu
- tvořeny dvěma vzájemně izolovanými elektrodami
- elektrody jsou vyrobeny z korozi-vzdorné oceli, titano-paladiové slitiny nebo grafitu

➤ měření vodivosti v praxi

- kontrola čistoty vody (napájení kotlů, kondenzátů, odpadní vody)
- určování tvrdosti vody
- posuzování kvality demineralizované či destilované vody - měrná vodivost roste s obsahem iontů
- při kontrole výroby kyselin, čpavku a měření koncentrace vodivých kapalin a solí

přímá konduktometrie

konduktometrická titrace

Porovnání měrných vodivostí

Roztok	Měrná vodivost ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
absolutně čistá voda	0,055
technická destilovaná voda	1
pitná voda	50
Mořská voda	53 000
31% HNO_3	865 000

Potenciometrie

- měří elektromotorické napětí galvanického článku a sleduje se závislost napětí na koncentraci stanovovaného iontu
- galvanický článek - měrná elektroda - potenciál závisí na aktivitě (koncentraci) stanovovaného iontu
 - referentní elektroda - konstantní potenciál
- v galvanickém článku probíhají samovolně elektrochemické reakce na elektrodách - chemická energie se mění na elektrickou

referentní elektroda

- *kalomelová elektroda*

kapka rtuti a vrstva kalomelu (Hg_2Cl_2) utěsněny v tenké trubičce, nahoře zatavené a opatřené platinovým kontaktem

dole v nosné trubici elektrody zataveno azbestové vlákno nebo malý otvor utěsněný válečkem husté frity

- *chloridostříbrná elektroda*

stříbrný drátek potažený vyloučeným AgCl ponořený do roztoku chloridových iontů

Potenciometrie

měrné (indikační) elektrody

- elektrodový potenciál se mění se změnou koncentrace těch iontů, na které je měrná elektroda citlivá
- *vodíková elektroda*
základní elektroda
k jejímu standardnímu elektrodovému potenciálu jsou vztahovány elektrodové potenciály i hodnoty standardních oxidačně-redukčních potenciálů
- *redoxní elektrody*
z ušlechtilých kovů (Pt, Pd, Au)
reagují na změny poměru látkových koncentrací oxidované a redukované formy redoxního páru
- *membránové elektrody* - selektivní jen na určité ionty - *iontově selektivní elektrody*
vznik elektrodového potenciálu vytvořením membránového potenciálu - vzniká na rozhraní dvou roztoků oddělených membránou
skleněná elektroda

Potenciometrie

Přímá potenciometrie

- přímo zjišťována aktivita či koncentrace některého iontu či molekuly s pomocí článku tvořeného měrnou a referentní elektrodou
- metoda kalibrační křivky - vztah mezi elektromotorickým napětím článku a koncentrací příslušného iontu

Potenciometrická titrace

- závislost napětí vhodně sestaveného článku na objemu přidávaného titračního činidla
- titrační křivka - bod ekvivalence

Oxidačně-redukční potenciál (Eh)

- složený parametr celkové intenzity oxidačních nebo redukčních podmínek v systému - odráží stupeň vyváženosti mezi oxidačními a redukčními procesy
- měření - platinová elektroda s referenční chloridostříbrnou elektrodou, jejíž potenciál je za daných podmínek považován za konstantní
 - standardní elektroda - vodíková
- použití referenčních elektrod - naměřené hodnoty nutno korigovat na standardní potenciál vodíkové elektrody dle vzorce

$$E_h = E_m + E_{ref} \text{ [mV]}$$

E_h - oxidačně-redukční potenciál vzorku proti standardní vodíkové elektrodě

E_m - oxidačně-redukční potenciál vzorku měřený referenční elektrodou

E_{ref} - potenciál referenční elektrody proti standardní vodíkové elektrodě

- hodnota E_h se udává současně s teplotou a pH, které významně ovlivňují změřený potenciál

Oxidačně-redukční potenciál (Eh)

- Eh je dán koncentrací rozpuštěného kyslíku
- nízké koncentrace - kyslík přestává být dominantním oxidačním činidlem
Eh je pak určován dalšími oxidačně-redukčními systémy
($\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Mn}^{\text{II}} - \text{Mn}^{\text{III,IV}}$, $\text{H}_2\text{S} - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$)
- přírodní a užitkové vody – Eh v rozmezí -500 až 500 mV
 - kladné hodnoty - aerobní podmínky
 - záporné hodnoty - anaerobní podmínky
- anoxické podmínky (ve vodě není přítomen rozpuštěný kyslík)
Eh v rozmezí 150 až 250 mV
- kontrola a řízení denitrifikačních procesů na biologických ČOV, řízení neutralizačních procesů nebo řízení dávky manganistanu na úpravnách vody

Vážková analýza - gravimetrie

- kvantitativní vyloučení stanovované složky z roztoku ve formě málo rozpustné sloučeniny
- následným sušením nebo žíháním je sloučenina převedena na chemicky definovaný produkt, který se váží
- vyloučená sraženina – **vylučovací forma**
- přesně definovaný produkt získaný sušením nebo žíháním – **forma k vážení (vyvážka)**– z její hmotnosti se vypočítává obsah stanovované složky
- využívá se takových srážecích reakcí, při nichž vznikají málo rozpustné a dobře zpracovatelné sraženiny
- podle tvaru částic - sraženiny **krystalické a amorfní**
- krystalické se lépe filtrují a bývají čistší
- velikost částic sraženiny závisí na rychlosti vylučování sraženiny - čím je rychlost vylučování menší, tím větší částice vznikají
- rychlost vylučování je přímo úměrná relativnímu přesycení roztoku

Vážková analýza - gravimetrie

Obecný postup vážkové analýzy

1. navážení vzorku
2. převedení vzorku do roztoku
3. srážení
4. filtrace a promývání
5. sušení a žíhání
6. vážení vyvážky
7. výpočet

Vážková analýza - gravimetrie

- **převedení vzorku do roztoku**

úprava reakčních podmínek (objemu, teploty, pH) pro optimální průběh následující srážecí reakce

- **vyloučení stanovované složky z roztoku**

přídavek vodných roztoků činidel

roztoků organických rozpouštědel mísitelných s vodou (etanol)

plynné látky (H_2S , CO_2) - plynule do reakční směsi až do nasycení

- **filtrace**

papírové filtry, které po spálení zanechávají zanedbatelné množství popelovin a mají definovanou hustotu

porcelánové filtrační kelímky nebo skleněné frity

- opakované **promývání sraženiny** (filtrační koláč) vodou nebo roztokem vhodného elektrolytu

odstranění zbytků matečného roztoku a stržených rozpustných látek

Vážková analýza - gravimetrie

- **převedení sraženiny sušením nebo žíháním na formu k vážení**

sušení

- odstraňování těkavé kapaliny (voda, org. látky) při teplotách mírně nad její teplotu varu (105 – 120 °C)
- nedochází k chemickým změnám sraženiny

žíhání

- teploty 400 – 1200 °C na vzduchu nebo v proudu plynu
- porcelánové, křemenné nebo platinové kelímky
- sraženina se před žíháním vysuší, pak žíhání v plameni nebo v elektrické peci při potřebné teplotě
- dochází k chemickým změnám sraženiny

sraženiny se suší nebo žíhají do konstantní hmotnosti – max. odchylka 0,3 mg

výpočet množství stanovované látky z navážky vzorku, z hmotnosti vyžíhaného vzorku a pomocí gravimetrického faktoru

Vážková analýza - gravimetrie

- experimentální hodnoty: hmotnost vzorku = navážka m_{VZ}
- hmotnost sraženiny = vyvážka $m_{SRAŽ}$
- obsah analytu vyjadřujeme v hmotnostních procentech

$$w_A[\%] = \frac{m_A}{m_{VZ}} \cdot 100$$

- hmotnost analytu m_A vypočítáme z hmotnosti sraženiny $m_{SRAŽ}$ neboli vyvážky

$$m_A = f \cdot m_{SRAŽ}$$

f je gravimetrický přepočítávací faktor - udává kolika gramům analytu odpovídá jeden gram vážené sraženiny

$$f = \frac{M_A}{M_{SRAŽ}}$$

M_A a $M_{SRAŽ}$ je molární hmotnost analytu a sraženiny

- výpočet obsahu analytu z gravimetrických dat

$$w_A [\%] = \frac{m_A}{m_{VZ}} \cdot 100 = f \frac{m_{SRAŽ}}{m_{VZ}} \cdot 100$$

Vázková analýza - gravimetrie

➤ příklady stanovení některých prvků a skupin

Ag: stříbrné ionty se z okyseleného vzorku za horka sráží jako bílý AgCl přidavkem kyseliny chlorovodíkové
AgCl je i výsledným produktem po žíhání

Fe: železité ionty se za horka sráží amoniakem. Vzniká rezavě hnědá sraženina hydroxidu železitého, která je žíháním převedena na oxid železitý

Ni: nikelnaté ionty se sráží ve slabě amoniakálním prostředí roztokem diacetyldioximu v ethanolu za vzniku purpurově červené sraženiny nikldiacetyldioximu. Vzorek se pouze suší a poté váží.

Mg: hořečnaté ionty se sráží za horka hydrogenfosforečnanem amonným v prostředí amoniaku jako bílá sraženina fosforečnanu hořečnato – amonného, který se žíhá na $Mg_2P_2O_7$

Ca: vápenaté ionty se sráží za horka šťavelanem amonným jako šťavelan vápenatý, který se žíhá na oxid

sírany: sírany se sráží za horka v přítomnosti HCl roztokem chloridu barnatého za vzniku bílé sraženiny BaSO₄, který je i výsledným produktem po žíhání

chloridy: chloridové ionty se sráží za chladu roztokem AgNO₃

Tvrdost vody

- popisuje podíl mineralizace vody
- koncentrace všech vícemocných kationtů kovů alkalických zemin, v podstatě se ale jedná o sumu **vápníku a hořčíku**
- obsah vápníku ve vodě je přímo svázán s geologickou skladbou horniny, kterou protéká
- jednotkou tvrdosti vody je mmol/l
- stupnice tvrdosti - voda velmi měkká, měkká, středně tvrdá, tvrdá a velmi tvrdá

stupnice tvrdosti vody	mmol/l	výskyt
velmi měkká	< 0,70	voda sněhová, dešťová, destilovaná, demineralizovaná
měkká	0,70 - 1,25	voda ze studánek, pramenitá voda z nerozpustného podloží, v některých oblastech i vodovodní voda
středně tvrdá	1,26 - 2,5	vodovodní voda
tvrdá	2,51 - 3,75	vodovodní voda, studniční voda
velmi tvrdá	< 3,75	studniční voda, vodovodní voda z vápenatých a krasových oblastí

- pitná voda

ideálně středně tvrdá

dle vyhlášky 252/2004 Sb. je pro pitnou vodu doporučeno rozmezí tvrdosti vody 2,0 - 3,5 mmol/l

hodnoty vápníku v rozmezí 40–80 mg/l a hořčíku mezi 20–30 mg/l

Tvrdost vody

- starší literatura
 - tvrdost vody ve stupních německých (°dH nebo °N), francouzských (°F), anglických (°Clark), amerických (°amer)
 - pro přepočty mezi jednotlivými jednotkami platí vztah

$$1 \text{ mmol/l} = 5,6 \text{ °dH} = 10 \text{ °F} = 7,02 \text{ °Clark} = 100 \text{ °amer} = 2 \text{ mval/l}$$

tvrdost uhličitanová

- míra rozpustnosti uhličitanu vápenatého či sodného ve vodě se současným přechodem uhličitanu na hydrogenuhličitan
- tvrdost lze odstranit uvedením vody do varu – vysráží se bílý povlak (varná konvice)



tvrdost neuhličitanová

- způsobená sírany vápenatými a hořečnatými, ale i chloridy či dusičnany uvedených kovů
- tvrdost vody nelze odstranit varem a označuje se jako tvrdost trvalá
- odstranit pouze pomocí chemické úpravy

Tvrdost vody

Celková tvrdost

- chelatometrická titrace
- reakce mezi chelatonem 3 (sodná sůl kyseliny ethyléndiaminotetraoctové) a dvojmocnými kationty Ca^{2+} a Mg^{2+} v silně alkalickém prostředí (amoniakální tlumivý roztok o pH 10)
- titruje se současně vápník i hořčík
- konec titrace - indikátor eriochromová čerň T - vzniká vínově červený komplex, který po titraci přechází na ocelově modrou

$$\text{celková tvrdost vody} = \frac{V \cdot c \cdot 1000}{V_{vz}} \quad [\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}]$$

V - spotřeba odměrného roztoku chelatonu 3 (ml), V_{vz} - objem vzorku použitý k titraci (ml), c – koncentrace odměrného roztoku chelatonu 3 ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

Odměrná analýza - titrace

- stanovení látek, založené na měření objemu roztoku činidla právě potřebného k úplnému zreagování stanovované složky v analyzovaném roztoku, tj. k dosažení **bodu ekvivalence**
- známá přesná koncentrace roztoku činidla (**titr**) – na základě stechiometrie reakce možno vypočítat množství nebo koncentraci stanovované složky
- **indikace** dosažení bodu ekvivalence – vizuální nebo instrumentální

podmínky pro reakce odměrné analýzy:

- rce činidla se stanovovanou složkou musí probíhat jednoznačně a podle známé stechiometrie
- rce musí probíhat kvantitativně, tj. rovnováha posunuta ve směru tvorby reakčních produktů
- rce musí být dostatečně rychlá
- během rce musí docházet ke změnám vlastností, které jsou snadno indikovatelné

titrační křivka

- matematické nebo grafické vyjádření funkční závislosti veličiny sledované při titraci na objemu přidaného titračního činidla

Odměrná analýza - titrace

- dle povahy chemických reakcí:
 1. acidobazické titrace
 2. komplexotvorné
 3. srážecí
 4. oxidačně-redukční
- odměrné metody jsou nejrozšířenějšími metodami analýzy roztoků, zejména anorganických látek
- běžné využití jako provozní a kontrolní metody v mnoha výrobních odvětvích

Odměrná analýza - titrace

Vizuální indikace konce titrace

- výrazná změna vzhledu roztoku
 - přeměnou samotných reagujících látek
 - přeměna pomocných látek přidávaných do roztoku - *chemické indikátory*

bezindikátorové způsoby

- titrace odměrným roztokem manganistanu
 - při malých koncentracích intenzivně fialově zbarvuje roztok
 - v kyselém prostředí se činidlo redukuje na bezbarvé ionty manganaté
 - ukončení reakce je indikováno prvním přebytkem činidla, které zbarví titrovaný roztok růžovo-fialově
- metoda cerimetrická - žluté zbarvení přebytečné ceričité soli (ceritá sůl je ve zředěném roztoku bezbarvá)
- jodometrická - žluté zbarvení roztoku jodu (roztok jodidu je bezbarvý).

Odměrná analýza - titrace

za použití chemických indikátorů

indikátory acidobazické

- slabé organické kyseliny nebo zásady
- funkční oblast acidobazických indikátorů nezávisí na celkové koncentraci indikátoru
- kyselá forma se liší zbarvením od zásadité formy
 - methylořanž
zásaditý indikátor
funkční oblast pH je 3,1 až 4,5
v přebytku kyseliny přechází na červenorůžové zbarvení z cibulově žluté
 - methylnčerveň
zásaditý indikátor
funkční oblast pH je 4,4 až 6,3
v přebytku kyseliny přechází na červené zbarvení ze žluté
 - fenolftalein
kyselý indikátor
funkční oblast pH je 8,0 až 9,8
v přebytku NaOH přechází z bezbarvé na fialové zbarvení

Odměrná analýza - titrace

metalochromní

- komplex se stanovovaným iontem kovu je odlišně zbarvený od iontu volného indikátoru
 - eriochromová čerň T – přechází z fialové na modrou
 - xylenolová oranž – z červené či fialové na žlutou
 - murexid – ze žluté či červené na fialovou

indikátory srážecích titrací

- tvoří s titračním činidlem barevné sraženiny nebo rozpustné barevné komplexy
- v důsledku adsorpce na částicích sraženiny či naopak desorpce - změna zbarvení sraženiny nebo roztoku v bodě ekvivalence

redoxní

- redukováná forma je barevně odlišná od oxidované formy
- benzidin, difenylamin, methylenová modř – všechny přechází z bezbarvé na modrou

Odměrná analýza - titrace

Instrumentální indikace

- sledování průběhu titračních křivek měřením změn vhodných veličin, které se podle potřeby převádějí na změny elektrického signálu

Potenciometrická titrace

- do titrovaného roztoku se ponoří referentní elektroda a vhodná indikační elektroda - pomocí potenciometru se měří elektromotorické napětí článku v závislosti na přidaném množství titračního činidla
- titrační křivka - bod ekvivalence
- v praxi velmi rozšířená - pracovně a přístrojově jednoduchá, automatizace
- stanovení organických a anorganických látek v nevodných prostředích

- neutralizační (skleněná elektroda)
- srážecí (stříbrná elektroda v argentometrii, ISE citlivá na jeden ze srážených iontů)
- komplexometrická (ISE citlivá na stanovovaný kation)
- redoxní (platinová redoxní elektroda)

Odměrná analýza - titrace

Konduktometrická titrace

- měření vodivosti titrovaného roztoku v závislosti na množství přidávaného titračního činidla v průběhu titrace
- indikace bodu ekvivalence - odlišný průběh vodivosti titrovaného roztoku před a za bodem ekvivalence, tj. v bodě ekvivalence se průběh skokem mění
- titrace acidobazické (v důsledku velké pohyblivosti iontů H_3O^+ a OH^-), titrace srážecí (vznikají nerozpustné sloučeniny) a titrace komplexometrické (vznikají nedisociované produkty nebo komplexní ionty s malou pohyblivostí)
- sleduje se závislost vodivosti titrovaného roztoku na objemu přidávaného titračního činidla

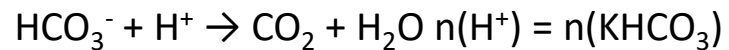
Odměrná analýza - titrace

Neutralizační titrace

acidimetrie

- titrační činidla - odměrné roztoky kyselin, slouží ke stanovení zásad
- roztoky kyseliny chlorovodíkové nebo kyseliny sírové o koncentracích 0,05 až 0,1 mol·l⁻¹
- ředěním koncentrovaných roztoků těchto kyselin se připravují odměrné roztoky o přibližné koncentraci
- přesná koncentrace (titr) se pak stanovuje pomocí základních látek

hydrogenuhličitan draselný (KHCO₃) – odvážené množství se po rozpuštění titruje podle reakce



při vizuální indikaci se používá indikátor methyloranž

Odměrná analýza - titrace

alkalimetrie

- odměrnými roztoky roztoky alkalických hydroxidů o koncentracích 0,05 až 0,1 mol·l⁻¹
- základní látky pro stanovení titru - hydrogenftalan draselný, dihydrát kyseliny šťavelové (H₂C₂O₄ · 2H₂O)

chelatometrie

- komplexometrické metody
- stanovení všech iontů kovů s výjimkou iontů alkalických kovů
- odměrné činidlo - chelaton 3 (roztok disodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové ve formě dihydrátu)
- roztoky o přibližné koncentraci 0,01 až 0,1 mol·l⁻¹
- vizuální indikace: xylenolová oranž, eriochromová čerň T a murexid
- základní látky pro stanovení titru - chlorid olovnatý, thiokyanatan dipyridinozinečnatý, uhličitan vápenatý

Odměrná analýza - titrace

argentometrie

- titrace odměrným roztokem rozpustné stříbrné soli (AgNO_3)
- srážecí titrace odměrnými roztoky halogenidů či pseudohalogenidů (roztoky NaCl a NH_4SCN nebo KSCN), při nichž vznikají nerozpustné stříbrné soli.
- odměrné roztoky dusičnanu stříbrného o přibližné koncentraci $0,01$ až $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
- titr pomocí základní látky chlorid sodný (NaCl)
- pro stanovení chloridů, bromidů a jodidů
- potenciometrická indikace pomocí stříbrné elektrody nebo vhodných iontově-selektivních elektrod (chloridové, kyanidové..)

Odměrná analýza - titrace

Oxidačně-redukční titrace

- podle charakteru titračních činidel: oxidimetrii a reduktometrii

Oxidimetrie

- titrační činidlo - odměrné roztoky oxidovadel a slouží ke stanovení redukovadel

manganometrie

- titrační činidlo - odměrný roztok manganistanu draselného
- oxidační schopnosti manganistanu a průběh reakce závisí na pH prostředí
- konec titrace - vizuálně - růžové zbarvení roztoku přebytečným manganistanem
- stanovení peroxidů, cínatých, antimonitých nebo arsenitých solí
- nepřímo lze stanovit Ca, Sr, Ni, Co, Mn, Cd, Cu

dichromatometrie

- titrační činidlo - odměrný roztoku dichromanu draselného, v kyselém prostředí se redukuje na chromitou sůl
- konec titrace - potenciometricky nebo vizuálně - redoxní indikátor difenylamin
- stanovení Fe, oxidovatelných organických látek (alkoholy)

Odměrná analýza - titrace

jodometrie

- stanovení redukovadla titrací odměrným roztokem jodu
- reakce oxidovadla s přebytkem jodidu – stanovení množství uvolněného jodu roztokem thiosíranu nebo arsenitanu
- konec titrace vizuálně pomocí škrobového roztoku - modře zbarvená adsorpční sloučenina
- stanovení Sb, Sn, siřičitanů a sulfidů
- oxidovadla ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , AsO_4^{3-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , kationty Fe^{3+} , Fe^{2+} a dále Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 oxidují kvantitativně jodid na jod
- stanovení formaldehydu nebo dvojně vazby v nenasycených organických látkách = *jodové číslo* - vyjadřuje množství jodu v gramech na 100 gramů matrice

Odměrná analýza - titrace

reduktometrie

- odměrné roztoky redukovadel ke stanovení oxidovadel

titanometrie

- stanovení redukovatelných organických látek
- odměrné činidlo - modrofialový roztok chloridu nebo síranu titanitého v 3%ní kyselině chlorovodíkové
- při reakci s oxidovadly přechází na bezbarvou titaničitou sůl
- konec titrace - vizuálně (methylenová modř) nebo potenciometrické indikace
- stanovení nitro-, nitroso-, azo- a hydrazosloučenin (redukce na aminosloučeniny)

Kationtová výměnná kapacita (KVK)

- schopnost půdy vázat (adsorbovat) a/nebo vyměňovat kationty
- vyčísluje množství náboje kationtů na povrchu půdních koloidů
- udává se v ekvivalentech (eq) či jejich zlomcích na hmotnostní jednotku půdy
- vzrůstá s narůstajícím pH
- při zvětrávání se zvyšuje kationtová výměnná kapacita - měření stupně zvětrávání a prosakování
- mechanismus adsorpce výměnných kationtů
 - jílové částice, organická hmota - záporně nabitě - přitahují kationty
 - zásadité, neutrální půdy zastoupeny Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+
 - kyselé půdy Al^{3+}



Kationtová výměnná kapacita (KVK)

- KVK je funkcí velikosti povrchu částice a množství záporného náboje na povrchu částice

$$KVK = s \cdot \sigma$$

s specifický povrch, σ hustota povrchového náboje

- metoda stanovení KVK
extrakce vzorku roztokem NH_4Cl , AAS v plameni acetylen – vzduch nebo titrační stanovení

Vyluhovací testy

Vyluhovací zkouška

- zkouška, během níž se materiál přivede do kontaktu s vyluhovací kapalinou a některé složky materiálu se vyluhují

Vyluhovací kapalina

- kapalina použitá k vyluhovací zkoušce (voda, roztok kyseliny octové)

Výluh

- roztok získaný ve vyluhovací zkoušce

Jednoduchá vsádková vyluhovací zkouška

- vyluhování v jednom kroku

Násobná vsádková vyluhovací zkouška

- dvě nebo více následných vyluhování stejné dávky materiálu vždy novou vyluhovací kapalinou
- kontaminované půdy, odpady, materiály v přímém styku s vodou

Vyluhovací testy

ČSN EN 12457-1 Charakterizace odpadů – Vyluhování – Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů

- vzorek, který původně nebo po předúpravě má zrnitost menší než 4 mm, se za definovaných podmínek vyluhuje vodou
- předpokládá se, že se v průběhu zkoušky ustaví úplná nebo téměř úplná rovnováha mezi kapalnou a pevnou fází
- pevný zbytek je odstraněn filtrací
- vlastnosti výluhu se pak stanovují metodami vyvinutými pro analýzu vody (pH, elektrolytická konduktivita, oxidačně-redukční potenciál)
- další analytické testy dle metod pro sledované analyty
- nutno stanovit sušinu (příp. přepočítat na vlhkost)

Podmínky zkoušky

- laboratorní teplota (20 ± 5) °C
- do vzorkovnice se naváží vzorek, přidá se takový objem kapaliny, aby poměr kapalně a pevné fáze byl $2 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$
- dobře promíchat
- třepání po dobu 24 h

Atomová absorpční spektrometrie

- absorpce záření volnými atomy v plynném stavu
- atomy analytu jsou do plynného stavu převáděny v atomizátorech
- volné atomy v základním stavu a v plynné fázi absorbují záření o určité vlnové délce
- energetická hodnota fotonů je charakteristická pro určitý druh atomů a počet absorbovaných fotonů je mírou množství stanovovaných atomů
- umožňuje stanovení více než 60 prvků (As, Sb, Bi, Sn..) - elementární kvantitativní analýza kovových prvků nízkých koncentrací

Atomová absorpční spektrometrie

- **zdroje záření v AAS**

výbojka s dutou katodou

- katodou je dutý váleček ze stejného kovu, který se stanovuje
- anodou je wolframový nebo molybdenový drát
- naplněna plynem (Ar, Ne), který je vloženým napětím ionizován
- vznikající ionty vzácného plynu bombardují kov
- uvolněné atomy kovu se srážkami excitují a při deexcitaci vysílají potřebné záření

- **atomizátor**

- převedení vzorku do stavu volných atomů
- teplota dostatečná k atomizaci ale ne k výraznější excitaci (2000 – 3000 °K)
- plamenový, elektrotermický

- **mřížkový monochromátor**

- izolace záření vhodné vlnové délky

- **detektor**

- fotonásobič s fotokatodou - citlivost je dostačující pro sledovanou oblast spektra 190 do 900 nm

Atomová emisní spektrometrie

- sledování emise elektromagnetického záření volnými radikály v plynném stavu
- budící zdroj
 - dodání energie pro vyvolání emise zářenými atomy vzorku
 - vzorek převádí z pevné nebo kapalné fáze do plynné – atomizace a excitace elektronů
 - jiskrový výboj nebo obloukový výboj, plazmový zdroj
- optický spektrometr
 - rozkládá záření budícího zdroje na jednotlivé spektrální čáry a měří jejich intenzitu
- kvantitativní analýza - intenzita určité čáry je úměrná počtu atomů prvku v plazmě a závisí na její teplotě
metoda kalibrační křivky
- kvalitativní analýza - identifikace spektrálních čar vzorku
porovnání spektra neznámého vzorku se vzorkem standardním nebo porovnáním s atlasem čar (PC)
- rozbory povrchových a odpadních vod – stopové prvky

Kvantitativní analýza uhlíku a síry

Spalovací analyzátory

- přesně zvážený vzorek (1g) do keramického kelímku spolu s tzv. *akcelerátorem* podporujícím proces spalování
- akcelerátor: wolfram, měď, ocel nebo cín
- vzorek je spálen ve vysokofrekvenční peci v proudu kyslíku - dokonalé spálení vzorku (teplota přes 1 500°C)
- při spálení se uvolní veškerý uhlík a síra ve formě sloučenin CO₂ a SO₂
- spaliny jsou pak nosným plynem O₂ dopraveny do infračerveného (IR) detektoru – přesné a selektivní stanovení koncentrace
- krátká doba analýzy - 40 s
- vzorky - prach, piliny, třísky, úlomky, drť - bez předchozí úpravy

Kvantitativní analýza organického uhlíku

- celkový uhlík (TC) vzorku se skládá z celkového anorganického uhlíku (TIC) a celkového organického uhlíku (TOC)
- TOC je významným ukazatelem kvality vod
- půda, sedimenty, kaly, popílek, odpady

- převedení všech forem uhlíku na oxid uhličitý - spektrofotometrická koncovka

- analyzátor obsahující dvě pece - oddělené stanovení celkového uhlíku (TC) a anorganického uhlíku (TIC)
 - celkový uhlík je stanoven po katalytické oxidaci vzorku při teplotě 1100°C - převedení uhlíku na CO₂ - IR detekce
 - anorganický uhlík stanoven po okyselení vzorku v reaktoru - anorganický uhlík převeden na CO₂
 - softwarový výpočet koncentrace TOC ve vzorku z rozdílu obsahu TC a TIC
 - nízké koncentrační rozsahy (ppb) ve vzorcích vod až po % úrovně v pevných materiálech

Stanovení dusíku

- elementární analyzátory C, H, N, S
- analyzátor FLASH 2000 na bázi spalovací Dumasovy metody
 - bleskové spálení vzorku (pevného, kapalného či plynného) v proudu nosného plynu na oxidačně-redukčních katalyzátorech
 - chromatografická separace spalin s následnou detekcí
- vázaný dusík je převeden na plynný N₂
- celkový uhlík na oxid uhličitý
- vodík na vodu
- síra na oxid siřičitý
- detekce pomocí tepelně vodivostního detektoru
- zastoupení C, H, N, S v biologických vzorcích, v maticích životního prostředí, elementární zastoupení v čistých chemikáliích, obsah uhlíku a dusíku v uhlí, ropě a petrochemických produktech

UV-VIS spektrofotometrie

- absorpce elektromagnetického záření látkami v oblasti ultrafialového (UV) a viditelného spektra (VIS)
UV vlnová délka 380 – 10 nm
VIS vlnová délka 380 – 780 nm
- závislost množství absorbovaného záření na jeho vlnové délce pro daný atom nebo molekulu - absorpční spektrum charakteristické pro danou chemickou látku
- absorbance - Lambertův-Beerův zákon
$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$
- ε molární absorpční koeficient specifický pro každou látku schopnou absorpce ($\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), c molární koncentrace látky ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$), l délka optické dráhy (cm)
- absorbance bezrozměrná veličina

UV-VIS spektrofotometrie

jednopaprskový přístroj

- jedna optická dráha
- nejprve změřen referenční vzorek (blank), následně změřena testovaná látka
- ze získané intenzity indikačního paprsku v porovnání s paprskem referenčním se vypočítá samotná absorbance
- na látku dopadá vždy pouze elektromagnetické záření jedné konkrétní vlnové délky

dvoupaprskový přístroj

- dvě oddělené dráhy - pro referenční paprsek a pro identifikovanou látku
- v každém okamžiku měřena intenzita referenčního a indikačního paprsku - ihned informace o absorbanci
- na látku dopadá vždy pouze elektromagnetické záření jedné konkrétní vlnové délky

Diod-Array-Detectors (DAD)

- intenzita světla všech vlnových délek se snímá v jediném okamžiku
- analyzována intenzita světla jednotlivých vlnových délek, které prošlo testovaným vzorkem, resp. referenčním roztokem

Literatura

- Klouda P., 2003. Moderní analytické metody, Pavel Klouda, Ostrava. ISBN 80-86369-07-2.
- Kmínek M., 2005. Měřicí a řídicí technika, VŠCHT Praha [online]. [cit. 21.3.2023].
Dostupné z: <http://uprt.vscht.cz/kminekm/mrt/F0-ram.htm>
- Kříženecká S., Synek V., 2014: Základy analytické chemie, UJEP [online]. [cit. 21.3.2023].
Dostupné z: http://envimod.fzp.ujep.cz/sites/default/files/skripta/48e_final_tisk.pdf
- Volka K. a kol., 2000. Analytická chemie I, VŠCHT Praha, ISBN 80-7080-245-6.
- Volka K. a kol., 2000. Analytická chemie II, VŠCHT Praha, ISBN 80-7080-227-8.



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Analýza životního prostředí

prof. Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D.

Ing. Tomáš Šopík, Ph.D.

ADAPT UTB: Adaptabilní, Digitální, Agilní, Progresivní, Transformace UTB ve Zlíně,
reg. č.

NPO_UTB_MSMT-16585/2022



Tomas Bata University in Zlín
Centre of Polymer Systems



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Osnova

1. Principy analýz ŽP
2. Legislativní ukotvení environmentálních analýz
3. Postupy sběru a úpravy vzorků
4. Chemické výpočty a jejich aplikace pro praxi
5. Metody stanovení základních fyzikálních charakteristik
6. Metody stanovení základních chemických charakteristik
7. **Vybrané aspekty spektroskopických metod pro environmentální analýzu**
8. Principy stanovení organických polutantů v environmentu
9. Principy stanovení anorganických polutantů v environmentu
10. Biotransformace polutantů v environmentu
11. Metody odstraňování a stabilizace odpadů v kontextu environmentálních analýz
12. Mikrobiologické analýzy
13. In vivo environmentální analýzy

Doporučená literatura

- KLOUDA, P. (2003). Moderní analytické metody (2., upr. a dopl. vyd). Pavel Klouda



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Vybrané aspekty spektroskopických metod pro environmentální analýzu

Spektroskopie

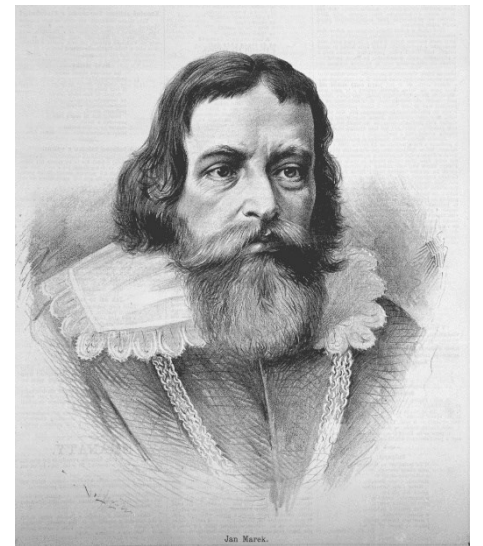
Spektroskopie je fyzikální obor, který se zabývá studiem interakce světla s látkou (elektromagnetického záření se vzorkem).

- cílem je získat optické spektrum - závislost intenzity látkou absorbovaného, odraženého, emitovaného nebo rozptýleného záření na vlnové délce
- z množství absorbovaného nebo emitovaného záření lze získat údaje o jednotlivých energetických hladinách, z těchto dat lze následně vyvodit podrobné informace o struktuře molekul nebo krystalů, jimž studovaná spektra přísluší

Spektroskopie – zakladatelé

Zakladatelem spektroskopie je Jan Marek Marci z Kronlandu (13. 6. 1595 – 10. 4. 1667)

- renesanční lékař, fyzik a matematik, jeden z posledních českých polyhistorů
- studoval na jezuitských školách, gymnáziu v Jindřichově Hradci
- filozofie a teologie v Olomouci
- zajímal se o jazyky, přírodní vědy, geometrii a matematiku
- s podporou Zdeňka Vojtěcha Popela z Lobkovic vystudoval lékařskou fakultu Pražské university
 - důvodem tohoto kroku mělo být jeho chatrné zdraví a komplikovaná oční choroba
- v roce 1625 získal v Praze doktorát medicíny a současně byl jmenován mimořádným profesorem na lékařské fakultě
- v roce 1626 byl jmenován zemským fyzikem (osobou pověřenou lékařským dohledem) Království českého
- roku 1630 se stal řádným profesorem na Pražské univerzitě
- od roku 1638 zde zastával nepřetržitě až do své smrti v roce 1667 děkanský úřad
- vedle své profesury vykonával rozsáhlou lékařskou praxi, byl osobním lékařem dvou císařů – Ferdinanda III. Habsburského a Leopolda I
- v roce 1648 vysvětlil vznik duhy



Spektroskopie – zakladatelé

- Proslavil se svými objevy fyzikálními o rázu pružných těles a o lomu světla.
 - Za tyto výsledky byl jmenován členem Královské společnosti nauk v Londýně.
- Přátelsky se stýkal s Bohuslavem Balbínem, kterého vyléčil z vážné choroby.
- Autorem řady odborných studií.
- Některými svými experimentálními poznatky ve spektroskopii a fyzikální optice předešel Newtona, Grimaldiho a Boylea.

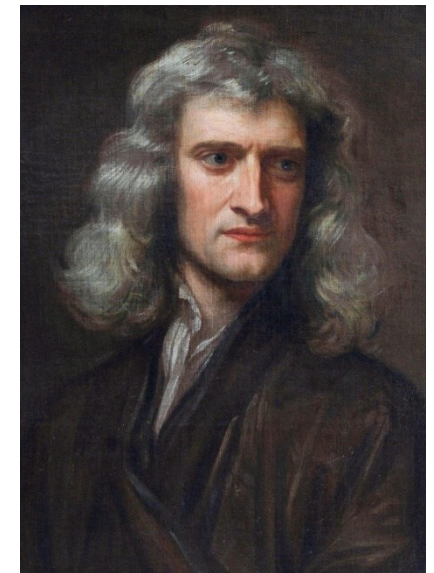
Marciho odkaz v současnosti

- Jméno Jana Marka Marci nese od roku 1990 Spektroskopická společnost, která vznikla jako Sdružení pro výzkum ve spektrální analýze při Ústavu chemické metalurgie a metalografie Vysoké školy chemicko-technologického inženýrství Českého vysokého učení technického roku 1954.
- Společnost uděluje od roku 1977 za přínos k poznání ve spektroskopii Medaili Jana Marka Marci z Kronlandu.
- Jménem Jana Marka Marci byl také roku 1970 pojmenován měsíční kráter o průměru 25 km ležící v poloze 22,6 N a 167,0 W.

Spektroskopie – zakladatelé

Isaac Newton (4. 1. 1643 – 31. 3. 1727)

- anglický fyzik, matematik, astronom, alchymista a teolog
- pomocí optického hranolu objevil monochromatické světlo
- bývá často považován za jednu z nevlivnějších osobností v dějinách lidstva.
- publikace *Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica*, vydaná v roce 1687
 - Základy klasické mechaniky a dnes bývá řazena mezi nejdůležitější knihy v historii vědy.
 - Newton v ní popisuje zákon všeobecné gravitace a tři zákony pohybu, které se na další tři staletí staly základem vědeckého pohledu na fyzický vesmír. Newton propojil Keplerovy zákony pohybu planet s vlastní teorií gravitace a dokázal, že pohyb předmětů na Zemi se řídí stejnými pravidly jako pohyb vesmírných těles. Tím smetl poslední pochyby o heliocentrismu a přispěl k vědecké revoluci.
- Považován za zakladatele exaktní vědy jako zcela nového pohledu na reálný svět, umožňujícího rozvoj (moderní) matematizované vědy.
- V mechanice formuloval teorii o zachování hybnosti a momentu hybnosti.
- Sestavil první zrcadlový dalekohled a na základě pozorování, že optické hranoly rozkládají bílé světlo do jednotlivých barev viditelného spektra, rozvedl teorii barev.
- Vyslovil zákon chladnutí a zkoumal rychlost zvuku.
- V matematice se dělí s Gottfriedem Leibnizem o zásluhy na objevu integrálního počtu. Dále pak zobecnil binomickou větu, vymyslel takzvanou „Newtonovu metodu“ řešení soustav nelineárních rovnic a přispěl k výzkumu mocninných řad.



Spektroskopie – zakladatelé

Největším Newtonovým počinem je založení exaktní vědy jako zcela nového pohledu na reálný svět, umožňujícího rozvoj (moderní) matematizované deduktivní vědy. K tomu účelu musel učinit dva zásadní objevy:

- Definovat nový, dosud neznámý filtr poznání, a to diskrétní filtr, na rozdíl od filtru přirozeného poznání, kterým je vágnost.
- Vybudovat umělý formální jazyk, na kterém je postaveno Newtonovo umělé poznání. Jelikož potřeboval pro své zákony mechaniky jazyk schopný popisovat spojitý dynamický (s uvažováním vlivu setrvačnosti) pohyb (odehrávající se po nekonečně malých přírůstcích jak dotyčné veličiny, tak času), vytvořil teorii fluxí (teorie plynoucího), poněkud nemotorný, ale funkční integro-diferenciální počet. Pak bylo možno např. symbolicky zapsat, že rychlost pohybu je derivací dráhy podle času. Bylo možno formálně matematicky odvozovat nové, hledané vztahy dynamických zákonů pohybu.
- Tak Newton položil základy fyziky, jako moderní, ucelené, deduktivní vědy na úrovni dnes nazývané klasická fyzika.

V matematice položil základy diferenciálního a integrálního počtu (tzv. Kalkulus) a také základy diferenciálních rovnic.

Nalezl také metodu pro numerické řešení nelineárních algebraických rovnic (tzv. Newtonovu metodu).

Kolem roku 1665 zobecnil binomickou větu v binomickou řadu.

O objevu fluxí (jak nazýval svůj objev diferenciálního počtu) se Newton zmiňuje ve svém deníku 20. května 1665 a téhož roku pomocí svého diferenciálního počtu určil obsah plochy ohraničené hyperbolou.

Spektroskopie – zakladatelé

V mechanice především dokázal, že fyzikální zákony platí nejen na Zemi ale i ve vesmíru. Newtonovým nejznámějším objevem byly jeho tři pohybové zákony:

1. pohybový zákon – Zákon setrvačnosti

2. pohybový zákon – Zákon síly

3. pohybový zákon – Zákon akce a reakce

- Dále objevil zákony všeobecné gravitace (Newtonův gravitační zákon).
- Klasická mechanika se dodnes opírá o jím zavedené pojmy hmotnosti, setrvačnosti, síly a interakce.
- Objevil mnoho zákonů speciální povahy týkajících se pohybu planet, pohybu v prostředí s odporem, rotujících kapalin atd.

V optice objevil, že světlo je složené a skládá se z barevného spektra (rozklad na optickém hranolu).

- vysvětlil barvy tenkých vrstev, objevil zobrazovací rovnici, našel slitinu vhodnou ke konstrukci zrcadel a sestrojil první zrcadlový dalekohled (vlastní uspořádání primárního a sekundárního zrcadla)

Spektroskopie – zakladatelé

Základní fyzikální vlastností látek:

- pohlcují záření určitých vlnových délek,
- absorbované nebo emitované spektrum pak není spojitě,
- skládá se z mnoha linií (čar nebo pásů),
- pro každou látku specifické.

Interakce záření s hmotou může nastat několika způsoby:

- atom nebo molekula mohou záření pohltit (absorpce),
- energii uvolnit ve formě záření (emise),
- pohltit a po čase jej opět emitovat (fluorescence a fosforescence).

Spektroskopie – vlnová délka záření

- vzdálená infračervená oblast - každá linie spektra změna rotace molekuly
- střední a blízká infračervená oblast - každá linie spektra změna vibrace a rotace molekuly
- viditelná a ultrafialová oblast - dochází k přeskokům elektronů mezi orbitaly různých energií ve vnějších slupkách atomových nebo molekulových orbitalů
- oblast rentgenového záření - změny ve vnitřních slupkách atomů
- radioaktivní záření gama vede - přeskoky jaderných částic mezi jednotlivými energetickými hladinami jádra

Spektroskopie – vlnová délka záření

Zkracující se vlnová délka záření – zvyšuje se energie a také účinek záření na atomy a molekuly.

- radiové vlny svým dopadem ovlivňují jen orientaci jaderného spinu a účinek na molekulu je téměř nulový
- gama záření je schopno zničit i atomová jádra

Spektroskopie – vlnová délka záření

Typ záření	Vlnočet (cm^{-1})	Frekvence (Hz)	Energie (kJ/mol)	Interakce s hmotou
Záření gama (γ)	$10^8 - 10^{10}$	$3 \times 10^{18} - 3 \times 10^{20}$	$10^6 - 10^8$	Rozpady atomových jader
Rentgenové záření (RTG)	$10^6 - 10^8$	$3 \times 10^{16} - 3 \times 10^{18}$	$10^4 - 10^6$	Ionizace
Ultrafialové záření (UV)	$10^4 - 10^6$	$3 \times 10^{14} - 3 \times 10^{16}$	$10^0 - 10^4$	Přechody elektronů
Viditelné záření (VIS)	$10^0 - 10^4$	$3 \times 10^{12} - 3 \times 10^{14}$	1 – 100	Přechody elektronů
Infračervené záření (IR)	1 – 100	30 GHz – 3×10^{12}	0,01 – 1	Vibrace molekul
Mikrovlnné záření (MW)	0,01 – 1	300 MHz – 30 GHz	$10^{-4} - 0,01$	Rotace molekul
Rádiové záření (LW)	$10^{-4} - 0,01$	3 MHz – 300 MHz	$10^{-6} - 10^{-4}$	Přechody jaderného spinu

Spektroskopie – UV/Vis

Ultrafialové (zkratka UV, *ultraviolet*) - vlnové délky v intervalu 10 - 400 nm

- elektromagnetické záření s vlnovou délkou kratší než viditelné světlo a delší než rentgenové záření
- blízké ultrafialové záření (200 - 400 nm)
- daleké ultrafialové záření (10 - 200 nm)

Viditelné (zkratka Vis, *visible*) - vlnové délky v intervalu 390 - 760 nm

- elektromagnetické záření s vlnovou délkou kratší než infračervené světlo a delší než ultrafialové záření

Spektroskopie – UV/Vis

- absorpce elektromagnetického záření v intervalu 200 - 800 nm (UV-Vis oblast) molekulami vzorku
- při absorpci dochází k excitaci valenčních elektronů, které jsou součástí molekulových orbitalů
- proto molekulová absorpční spektra v UV-Vis oblasti jsou svou podstatou elektronová spektra
- u molekul je ale nutné brát v úvahu kromě elektronových hladin i vibrační a rotační energetické podhladiny, proto jsou výsledná spektra spojitá, tedy pásová

- nejstarší fyzikálně-chemické metody
- přesnost, rychlost, citlivost a experimentální nenáročnost
- identifikace neznámé látky a stanovení koncentrace známých látek
- průtočné cely detektorů různých separačních metod
- všechna skupenství - plynné látky, roztoky, pevné látky

Spektroskopie – UV záření

Zdrojem UV záření jsou tělesa zahřátá na velmi vysokou teplotu:

- hvězdy, rtuťové výbojky, elektrický oblouk (sváření)
- přirozená ochrana proti UV záření - ozónová vrstva (součástí stratosféry)
- vyvolává luminiscenci
- pohlcováno obyčejným sklem

Vlastnosti:

- způsobuje zánět spojivek,
- v menších dávkách zhnědnutí kůže a produkci vitamínu D,
- ve vyšších dávkách rakovinu kůže, působí jako desinfekce, ničí mikroorganismy.

Spektroskopie – Vis záření

$$c = \lambda \cdot f$$

c – rychlost světla ve vakuu ($2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), f – frekvence (Hz), a λ – vlnová délka (nm)

3 základní vlastnosti světla: svítivost (amplituda), polarizaci (úhel vlnění) a frekvenci (barva).

Zdroje světla:

- přirozené - slunce, oheň, hvězdy,
- umělé - žárovka, zářivka, výbojka, laser,
- (poly)chromatické - složené ze světla více vlnových délek, např. bílé světlo (sedm barev),
- monochromatické - jedna vlnová délka (laser).

Spektroskopie – rychlost světla

Hippolyte Fizeau – změřil v roce 1849 ve vakuu rychlost světla.

- poslal svazek světla na zrcadlo, kterému do cesty vložil točící se ozubené kolo
- při známé rychlosti otáčení kola vypočetl rychlost světla na 313 000 km/s

Dnes je rychlost světla definovaná jako $c = 299\,792\,458$ m/s.

V jiném prostředí se světlo šíří rychlostí v , která je vždy nižší než c . Podíl těchto rychlostí je roven indexu lomu daného prostředí n , tj. $n = c/v$.

Spektroskopie – transmittance

- veličina popisující množství elektromagnetického záření určité vlnové délky, které prošlo vzorkem
 - (*transmitto* je latinsky převádím, propouštím)

$$T = \frac{I}{I_0}$$

T – transmittance; I – intenzita světla, které prošlo vzorkem; I_0 – intenzita světla, které vstoupilo

V praxi nevhodné - absorpce a odraz světla na stěnách kyvety a v optice fotometru, prostředí, atd.

Měříme relativně vzhledem ke slepému vzorku (blank, referenční vzorek).

$$T = \frac{I_v}{I_b}$$

T – transmittance; I_v – intenzita světla, které prošlo vzorkem; I_b – intenzita světla, slepý vzorek

Spektroskopie – transmittance

Měří-li se transmittance tímto způsobem, není třeba se zabývat nespecifickými ztrátami intenzity světla.

- transmittance blanku je 100 %
- transmittance vzorků absorbujících světlo dané vlnové délky je vždy menší než 100 %

Transmittance roztoku, který obsahuje barevnou látku, závisí na:

- vlastnostech absorbující látky
- vlnové délce procházejícího světla
- množství absorbující látky, tedy na její koncentraci v roztoku a na tloušťce květy

Spektroskopie – absorbance

Veličina používaná ve fotometrii a spektrofotometrii (bezrozměrná veličina).

- udává, jak mnoho světla bylo pohlceno měřeným vzorkem

Absorbanci lze definovat na základě transmittance jako:

$$A = -\log T$$

A – absorbance; T – transmittance téhož vzorku za stejných podmínek

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I}$$

Spektroskopie – Lambertův-Beerův zákon

Absorbance je přímo úměrná koncentraci absorbující látky.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

A – absorbance; c – koncentrace absorpční složky; ε – molární absorpční koeficient při vlnové délce λ ; l – délka absorpční vrstvy

- nulová absorbance - vzorek, který nepohlí žádné světlo
- absorbance 1 - vzorkem prošla právě jedna desetina světla
- absorbanci 2 - právě jedna setina vstupujícího světla atd.
- záporná absorbance - vzorkem prochází více světla než slepým vzorkem, zpravidla v důsledku hrubé chyby nebo nesprávného uspořádání pokusu

Spektroskopie – spektrofotometr

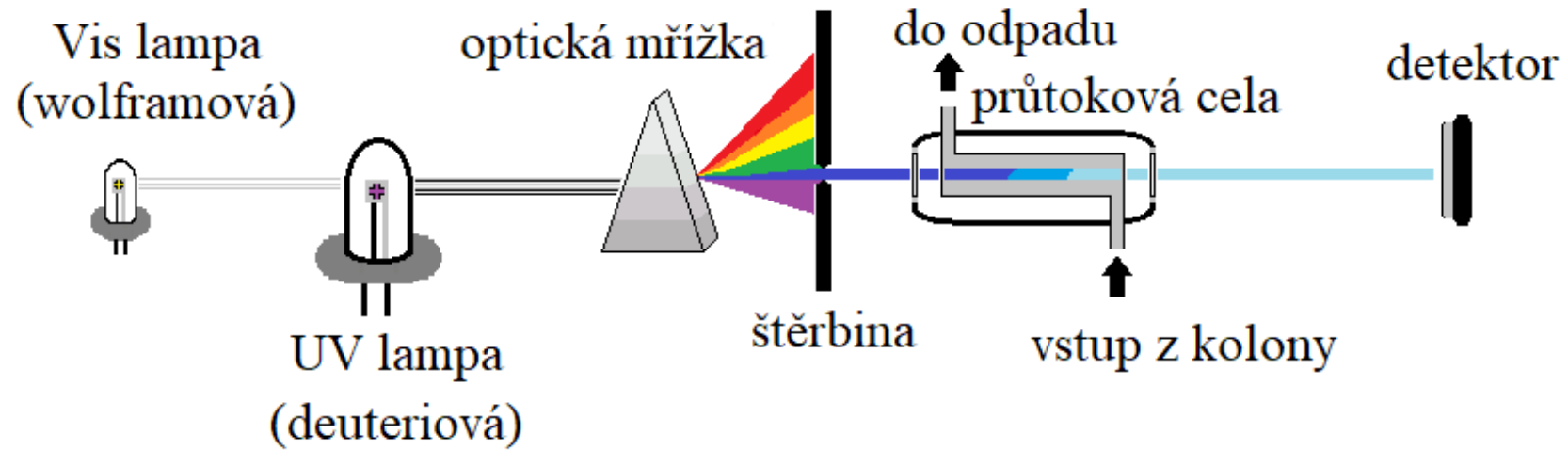


Schéma UV/VIS optiky v HPLC (Autor, MS Paint)

Infračervená spektroskopie

Infračervenou spektroskopie (*Infrared Spectroscopy, IR Spectroscopy*) je spektrální nedestruktivní analytická metoda.

Podstatou infračervené spektroskopie je interakce infračerveného záření se studovanou látkou, kdy hmota může foton o určité energii pohltit (absorpční infračervená spektroskopie), nebo vyzářit (emisní infračervená spektroskopie).

- s analyzovaným vzorkem tedy interaguje infračervená část elektromagnetického záření
- výsledkem měření je spektrum - závislost absorpance (transmitance) na vlnočtu záření

Infračervená spektroskopie

Energie infračerveného záření:

- nestačí na změny elektronových stavů
- dochází ke změnám vibračních a rotačních stavů molekul

Spektra vibračně-rotační.

Rotace – molekula rotuje kolem svého těžiště.

- energie rotace závisí na hmotnosti vázaných atomů a na délce vazby

Vibrace – vazba mezi atomy se chová jako pružina.

- energie vibrace závisí na hmotnosti vázaných atomů a na pevnosti vazby

Infračervená spektroskopie

Podle konvence se obvykle popis intenzity absorpce u

Spektra měřená ve střední IČ oblasti:

- procentualita propustnosti (transmittance, T [%]) na dekadické logaritmické škále
- signál je representován minimem na záznamu, jímž je nejnižší bod, odpovídající propustnosti pro daný pás

Spektra měřená ve vzdálené IČ oblasti:

- závislost absorbance na vlnočtu záření
- signál je naopak maximem odpovídajícím absorpci pro záření dané energie

Infračervená spektroskopie

Hodnoty vibračních energií v získaném spektru souvisí s pevností chemických vazeb, s molekulovou geometrií a hmotnostmi jader, tedy s molekulovou strukturou měřené látky.

Identifikace a kvantitativní analýza strukturních jednotek v analyzovaném vzorku.

- látka známá (důkaz její přítomnosti)
- látka neznámá (určení strukturních rysů, přítomnosti funkčních skupin)

Důležitá role v organické i anorganické chemii, ve výzkumu i průmyslu.

- farmacie, medicínská diagnostika, forenzní chemie, v kontrola potravin, agrochemie, výzkum molekulové dynamiky, chemické vlastnosti molekul

Infračervená spektroskopie - spektrometr

Disperzní IČ spektrometry

zdroj IČ záření

- (keramická tyčinka s navinutým odporovým vláknem žhaveným na teplotu 1000-1400 °C)

vzorek

- (v kyvetě z materiálu propustného pro IČ záření, většinou halogenidy alkalických kovů – KBr, NaCl, CsI, CaF₂, TlI, TlBr)

monochromátor

- rotací difrakční mřížky přivádí na detektor záření o vybraných vlnočtech

detektor

Infračervená spektroskopie - spektrometr

Nedisperzní IČ spektrometry

- analogické k disperzním spektrometrům
- neobsahují monochromátor záření
- monochromatické záření vychází již přímo ze zdroje IČ záření, kterými bývají vysoce monochromatické lasery (např. laserové diody)

Atomová absorpční spektrometrie – úvod

Atomová absorpční spektrometrie (*Atomic Absorption Spectroscopy, AAS*) je spektrometrická analytická metoda sloužící ke stanovení obsahu stopových i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném roztoku.

Podle Kirchhoffova zákona jsou volné atomy v plynném stavu schopny absorbovat záření těch vlnových délek, které sami vyzařují. Na stejném principu je založena metoda AAS.

- největší rozmach v 60. – 80. letech 20. století (nejcitlivější a nejvíce užívaná instrumentální analytická technika)
- lze analyzovat přes 60 prvků periodické tabulky
- citlivost od setin do stovek ppm

Atomová absorpční spektrometrie – princip

Je-li atom vystaven působení svazku paprsků záření příslušné vlnové délky, může dojít k absorpci světelného kvanta a atom přechází do příslušného excitovaného stavu.

Pro absorpci platí obecně Lambertův-Beerův zákon:

$$I = I_0 e^{-xnl}$$

(I_0 - intenzita budícího záření, I - intenzita záření po průchodu absorbujícím prostředím (plamenem), x – atomový absorpční koeficient charakteristický pro danou čáru, n – počet volných atomů daného prvku v jednotce objemu, l - délka absorpční vrstvy)

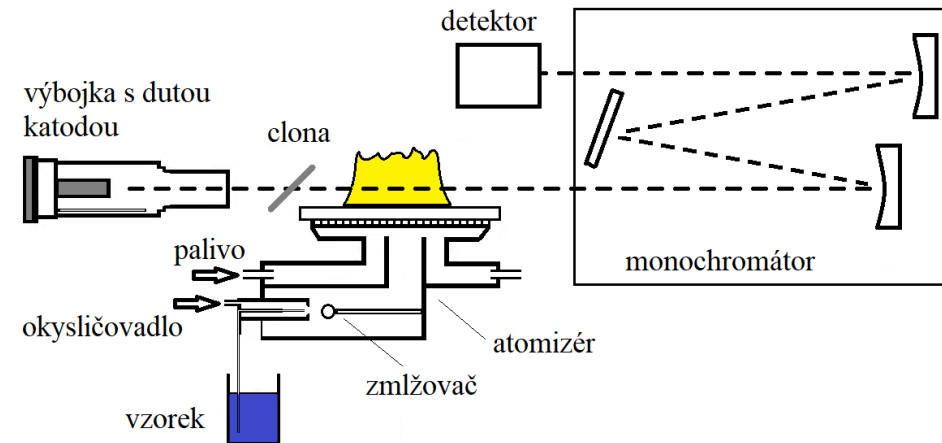
Nabytou energii vyzáří atom buď ve formě fluorescenčního záření anebo ji ztratí srážkami s okolními částicemi.

V AAS tedy měříme zeslabení paprsku po průchodu analytickým prostředím.

Atomová absorpční spektrometrie – princip

Atomový absorpční spektrometr se skládá ze 4 základních součástí:

- zdroj primárního záření
- měrná cela, v níž dochází k atomizaci (plamen, grafitová kyveta)
- optický detekční systém (monochromátor podle Eberta, Czerny-Turnera nebo Littrowa)
- detektor – fotonásobič



Jednopaprskový systém AAS (Autor, MS Paint)

AAS – princip

Jednopaprskový systém – měří se zářivý tok paprsku procházejícího plamenem

- nula přístroje při úplném zablouknutí paprsku
- 100%ní propustnost při zmlžování čistého
- rozpouštědla
- nižší stabilita systému
- větší optická propustnost
- nižší šum signálu a lepší meze detekce

AAS – zdroj primárního záření

Atomové čáry jsou velmi úzké, jejich šířka se pohybuje okolo 0,001 nm.

- nelze izolovat sebedokonalším monochromátorem ze spojitého záření

Využívá se čárový zdroj záření vyzařujícího záření o takové vlnové délce, které může být atomem sledovaného prvku absorbováno dle Kirchhoffova zákona.

- monochromátor slouží pouze k izolaci analytické čáry od ostatních vyzařovaných čar primárním zdrojem

Jako zdroje primárního záření lze v AAS použít:

- výbojky s dutou katodou
- výbojky s parami kovů
- bezelektrodové výbojky

AAS – výbojky s dutou katodou

Výbojky s dutou katodou (*Hollow Cathode Lamps, HCL*) vyzařují čárové spektrum s $\Delta\lambda \leq 0,002$ nm.

katoda výbojky je tvořena dutým válečkem z kovu, který se má stanovit

- zhotovena z velmi čistého prvku (Na, Cu, Fe, Ni, Al, ...)
- z materiálu s chudým spektrem (Al, Cu) pokrytého fólií kovu (vzácné kovy)
- ze slitiny kovů ze sintrovaného práškového materiálu
- víceprvková katoda – sintrací 2 až 6 práškových kovů

anoda – kov s vysokou teplotou tání (např.: Zr, Ti, Ta, W) pokrytý vrstvou práškového kovu s velkým povrchem

AAS – výbojky s dutou katodou

- záření intenzivní a stabilní
- evakuovány a plněny Ne nebo Ar (tlak 100 – 500 Pa)
- výstupní okénka - optický křemen pro $\lambda < 240$ nm; UV sklo pro $\lambda > 240$ nm; optické sklo Pyrex pro $\lambda > 300$ nm
- životnost výbojek omezena (čistota materiálu katody, tlak plynu)

AAS – výbojky s dutou katodou

Princip výbojky s dutou katodou:

- při stejnosměrném napětí z vnějšího zdroje začne probíhat v lampě doutnavý výboj
- kladně nabitě ionty vzácného plynu jsou přitahovány ke katodě
- srážky ionizovaných atomů vzácného plynu s povrchem katody
- rozprášení kovu z katody na atomy analyzovaného prvku
- srážky atomů s dalšími letícími ionty a excitace do vyššího energetického stavu
- deexcitace charakteristického spektra

AAS – bezelektrodové výbojky

Bezelektrodové výbojky (*Electrodeless Discharge Lamps, EDL*)

- výbojka tvořena křemennou baňkou válcovitého tvaru
 - uvnitř baňky je směs čistého prvku a jeho těkavé sloučeniny (obvykle halogenidu)
- baňka je umístěna v cívce vysokofrekvenčního zdroje
- po přívodu energie se vytvoří stabilní prstencový výboj
- dochází k vyzáření spektrálních čar (stejně jako u HCL)
- intenzita až o několik řádů vyšší než pro výbojky s dutou katodou
- evakuovány a plněny Ne, He, Ar (tlak 30 až 300 Pa)

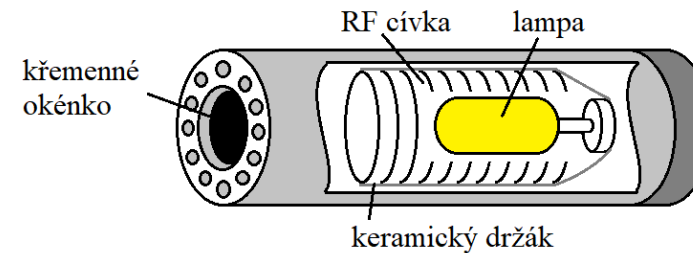


Schéma bezelektrodové výbojky (Autor, MS Paint)

AAS – atomizace vzorku

Podmínkou pro měření koncentrace prvku metodou atomové absorpční spektrometrie je převedení atomů analyzovaného prvku do stavu Me^0 .

- stav, kdy se v médiu vyskytují převážně nenabitě volné atomy analytu
- zařízení schopné přeměnit analyt na atomovou páru – atomizátor

AAS – atomizace vzorku

Pracovní techniky AAS

- plamenová AAS (FAAS) – stanovení vyšších koncentrací (desetiny až desítky $\mu\text{g/ml}$)
- elektrotermická AAS (ETAAS) – stanovení stopových a ultrastopových koncentrací (setiny až desítky ng/ml)
- techniky založené na generování páry
 - hydridová technika AAS (HGAAS) – stanovení As, Se, Sb, Te, Sn, atd.
 - technika studených par (CVAAS) – stanovení Hg

AAS – atomizace vzorku plamenem

plamenová AAS (*Flame Atomic Absorption Spectrometry, FAAS*)

Postup stanovení:

- kapalný vzorek je nasáván do zmlžovače
- vzniklý aerosol přiváděn do plamene
- desolvatace aerosolu, vypaření a atomizace analytu
- měří se ustálená hodnota absorbance

Nevýhody

- potřeba velké množství vzorku
- nízká účinnost rozprašování
- vzorek se příliš ředí spálenými plyny plamene

AAS – atomizace vzorku plamenem

plamen acetylen – vzduch (2000 až 2300 °C)

- štěrba hořáku 100 x 0,5 mm
- pro snadno atomizovatelné prvky (alkalické kovy, Mg, Ca, Zn, Cu, Cd, Pb, Mn, Fe, případně Cr)

plamen acetylen – oxid dusný (2800 až 3000 °C)

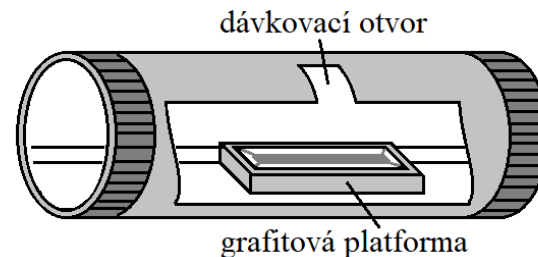
- štěrba hořáku 50 x 0,5 mm
- pro obtížně atomizovatelné prvky (Sr, Ba, V, Cr, Mo, Al, Si, B atd.)
- prvky, které tvoří s fosforečnany, křemičitany termostabilní sloučeniny (Ca, Mg, Ni, Fe)

AAS – elektrotermická atomizace

elektrotermická AAS (*Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, ETAAS*)

Atomizátor je grafitová trubice (průměr 3 až 4 mm, délka 20 až 25 mm) s dávkovacím otvorem.

- elektricky vyhřívána, chlazená vodou a proplachována inertním plynem (Ar nebo N₂)
- může být vně vložena grafitová platforma
- porézní grafit nebo pokrytý vrstvou pyrolytického grafitu
- vyhříváný podélně nebo příčně



Elektrotermický atomizátor pro AAS (Autor, MS Paint)

AAS – elektrotermická atomizace

Postup stanovení:

- dávkování několika mikrolitrů roztoku vzorku
- provedení měřicího cyklu:
 - vysušení vzorku (teploty kolem 100 °C) – odpaření rozpouštědla
 - pyrolýza a těkání některých nestanovovaných látek vzorku (300 až 1200 °C) – odpaření matrice
 - prudké vyhřátí na vysokou teplotu (1400 až téměř 3000 °C) – vypaření vzorku a atomizace
 - vypálení kyvety (2700 až 3000 °C) – vyčištění od zbytků matrice před dalším stanovením
- ochlazení atomizátoru na teplotu 20 až 60 °C pro další nástřik

AAS – metody generování páry

hydridová technika AAS (*Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, HGAAS*) – generace těkavých hydridů (H)

- omezena pouze na hydridotvorné prvky: As, Se (Te, Ge, Bi, Sn, Sb, Pb)
- princip: ze sloučeniny analytu se reakcí s tetrahydridoboritanem sodným uvolní plynný hydrid prvku

technika studených par (*Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry, CVAAS*) – stanovení Hg

- generace studených par rtuti
- analýza Hg (není potřeba atomizátor, pouze absorpční cela)
- princip: z kyselého roztoku Hg^{2+} se vyredukuje elementární Hg chloridem cínatým nebo tetrahydridoboritanem sodným, následně vstupují vzniklé páry do absorpční cely, kde je měřena absorbance při 253,7 nm

AAS – detekce signálu

Monochromátorem se vydělí absorpční čára – záření určité nejvhodnější vlnové délky.

- interferometricky zhotovené mřížky pro vlnové délky 190 – 900 nm
- dvoupaprskové i jednopaprskové konstrukce spektrometrů

Detektor měří tok dopadajícího záření před atomizací vzorku a po atomizaci vzorku.

- určí se zeslabení toku záření absorpcí (úměrná koncentraci atomů sledovaného prvku v oblaku volných atomů a také koncentraci prvku v původním roztoku vzorku).
- fotonásobič – vyniká vysokou citlivostí a nízkou časovou konstantou
- závislost výstupního proudu na intenzitě zářivého toku je lineární až přes 6 řádů

AAS – příklady aplikací

Forenzní chemie - detekce těžkých kovů a zbytků střeliva.

Stanovení kovů, typicky stanovení alkálií (alkalické kovy a kovy alkalických zemin), těžkých kovů.

Široké využití v environmentální analytické chemii.

Hmotnostní spektrometrie – úvod

Hmotnostní spektrometrie (*Mass Spectrometry, MS*) je fyzikálně-chemická separační technika, umožňující kvalitativní a kvantitativní analýzu tuhých, kapalných a plynných vzorků.

Podstatou této metody je separace molekulových iontů a fragmentů analyzované látky, které vznikly např. ionizací molekul nevratným odštěpením valenčních elektronů v magnetickém poli.

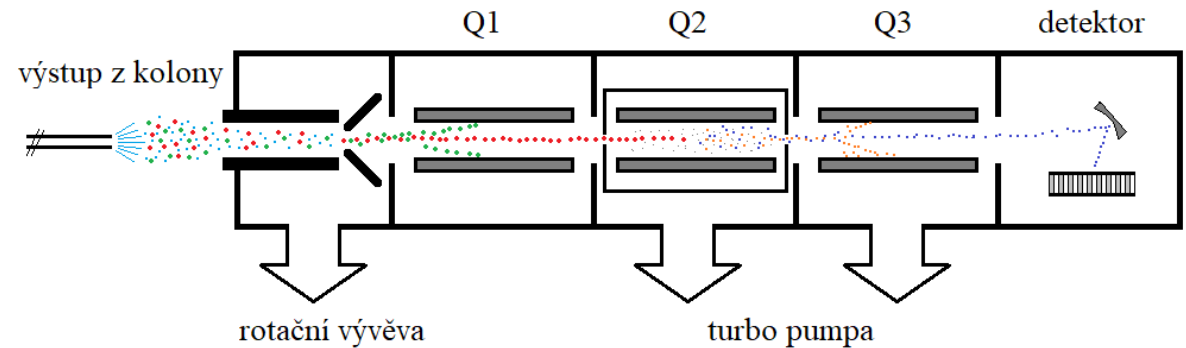
Vzniklé ionty se následně separují podle hodnoty podílu jejich hmotnosti a náboje m/z .

- odpaření vzorku
- ionizace
- akcelerace iontů do hmotnostního analyzátoru
- separace iontů hmotnostním filtrem
- detekce iontů

Hmotnostní spektrometrie – úvod

Hmotnostní spektrometr se skládá z jednotlivých částí:

- vstup vzorku,
- iontový zdroj,
- hmotnostní analyzátor,
- Detektor
- vyhodnocovací zařízení.



Schématický diagram MS (Autor, MS Paint)

Nedílnou součástí každého hmotnostního spektrometru je výkonný, obvykle dvoustupňový vakuový systém.

MS – ionizační techniky

Iontový zdroj hmotnostního spektrometru slouží k převedení neutrálních molekul analytu na nabitě částice (ionty).

Ionizace analytu (M) se provádí přidáním, nebo odejmutím elektronu [$M^{+\bullet}$, $M^{-\bullet}$].

- vzniklé ionizované formy mají stejnou molekulovou hmotnost jako původní molekula v důsledku zanedbatelně malé hmotnosti elektronu

Další způsob ionizace analytu je přidání nebo odebrání vhodně nabitého prvku (např. M^+)

- vznikají adukty [$M+H$]⁺ nebo [$M-H$]⁻
- vzniklé ionty mají odlišnou molekulovou hmotnost od původního analytu
- rozlišujeme ionizaci pozitivní a negativní, přičemž v praxi se většinou využívá ionizace pozitivní, která je více účinná

MS – ionizační techniky

Elektrosprej (*Electrospray Ionization, ESI*) je v současnosti nejpoužívanějším kvantovým zdrojem sprejových ionizačních technik, která se používá v kombinaci LC-MS.

- měkká ionizační metoda probíhající za atmosférického tlaku
- vznikají ionty $[M+H]^+$, $[M-H]^-$
- fragmentované ionty bývají většinou málo intenzivní nebo zcela chybí
- pro látky středně polární až iontové
- nelze použít při práci s nepolárními mobilními fázemi a pro nepolární sloučenin

MS – ionizační techniky (ESI)

- eluát prochází kapilárou na které je vloženo napětí (2,5 - 4 kV) - vznikají malé kapičky
- kapičky mají vysoký náboj, který zabraňuje jejich vzájemnému shlukování a zároveň podporuje vlastní disperzi jednotlivých kapiček
- odpařováním rozpouštědla dochází ke zmenšení velikosti kapiček a tím ke zvýšení hustoty povrchového náboje
- rozpadem na menší kapičky se uvolní protonovaný molekulární iont $[M+H]^+$ v pozitivní ionizaci, nebo deprotonovaný molekulární iont $[M-H]^-$ v negativní ionizaci

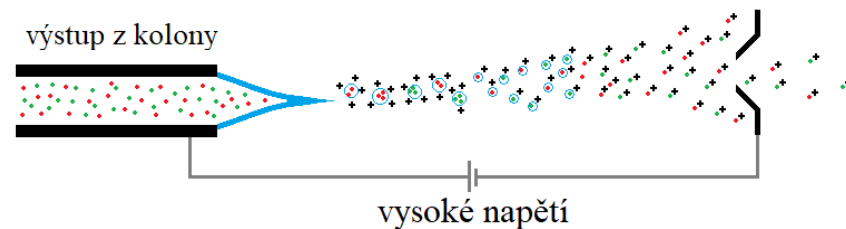


Schéma ESI (Autor, MS Paint)

MS – ionizační techniky (EI)

Elektronová ionizace (*Electron Ionization, EI*) je metoda ionizace, při které se ionizuje plynný analyt proudem dopadajících elektronů.

- nejstarší a nejtvrdší ionizační technika
- molekula získá velký přebytek vnitřní energie, který se projeví fragmentací molekulárního iontu, někdy v takovém rozsahu, že molekulární iont zcela chybí ve spektru
- pravidla fragmentace jsou podrobně popsána a také existují rozsáhlé knihovny EI spekter
- energie elektronů je 70 eV
- ionizační potenciál většiny organických látek je v rozmezí 7 až 16 eV

MS – ionizační techniky (EI)

- elektrony jsou emitovány ze žhavené katody (Re nebo W vlákno), které jsou po průchodu iontovým zdrojem zachyceny na anodě
- pro měření EI spekter byla vybrána urychlující energie 70 eV z důvodu nejvyšší citlivosti, výsledného spektra bohatého na fragmentové ionty

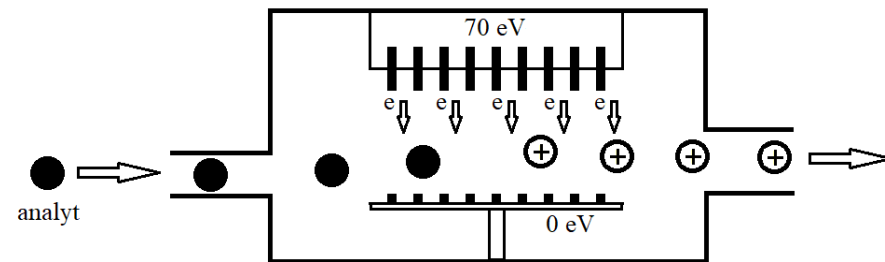


Schéma EI (Autor, MS Paint)

MS – hmotnostní analyzátořy

Role hmotnostního analyzátořu v hmotnostně spektrometrické technice je separace molekulárních iontů, pseudomolekulové ionty, aduktů a fragmentovaných iontů za vysokého vakua na základě fyzikálních principů, podle jejich poměru m/z .

Typy hmotnostních analyzátořů

- kvadrupólový analyzátoř
- iontová past
- průletový analyzátoř
- hybridní (Q–TOF, Q–trap, ..)
- tandemové (TOF–TOF, QQQ)

MS – hmotnostní analyzátory (Q; QqQ)

Kvadrupólový analyzátor (*Quadrupole Mass Filter, QMF*)

Čtyři paralelní tyče s dokonale vodivým povrchem. Protilehlé tyče jsou elektricky spojeny a na každou dvojici je vloženo stejnosměrné kladné a záporné napětí a složka vysokofrekvenčního napětí.

- správnost určení hmotnosti: 0.1 u (nízká)
- hmotnostní rozsah: do 3000
- skenovací rychlost: až 10 Hz
- hmotnostní analyzátor s teoreticky neomezeným hmotnostním rozsahem
- oblíbený pro svou jednoduchost a nízkou cenu (LC/MS, GC/MS)
- často součástí hybridních hmotnostních spektrometrů, kde slouží jako filtr (výběr požadovaného iontu) a jako kolizní cela

MS – hmotnostní analyzátoři (Q; QqQ)

Ionty vstupující do kvadrupólu se pohybují po vlnité trajektorii okolo osy x mezi jednotlivými elektrodami. Specifická dráha iontu s daným m/z v elektrickém poli kvadrupólu se dá popsat Mathieu diferenciální rovnicí. Při vhodném nastavení procházejí filtrem pouze ionty určitého poměru m/z . Ionty nemající specifický poměr m/z mají nestabilní trajektorii a jsou neutralizovány při dopadu na jednu z tyčí kvadrupólu a tím pádem se nedostanou na detektor.

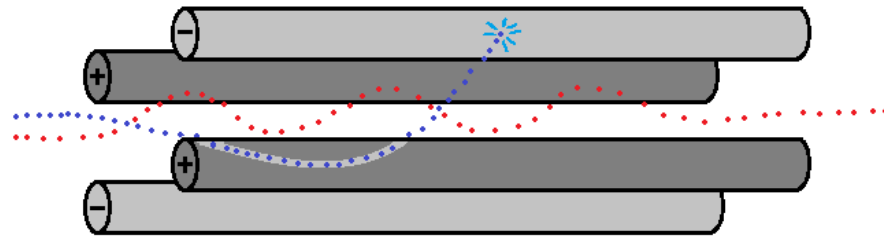


Schéma kvadrupólového analyzátoři (Autor, MS Paint)

MS – hmotnostní analyzátořy (TOF)

Průletový analyzátoř (Time-of-flight Analyzer, ToF) separuje urychlené ionty na základě jejich odlišné rychlosti v letové trubici.

- správnost určení hmotnosti: 1 - 5 ppm
- hmotnostní rozsah: až 10^5 (až 10^6 bez reflektoru, 20 000 pro QqTOF spektrometr)
- skenovací rychlost: 10 - 50 Hz
- hmotnostní analyzátoř s teoreticky neomezeným hmotnostním rozsahem

MS – hmotnostní analyzátoři (TOF)

ionty jsou urychleny napěťovým pulsem do letové trubice (oblast bez pole), kde letí různou rychlostí

- v závislosti na jejich m/z a dopadají na detektor v různém čase - ionty s menší hodnotou m/z o stejné kinetické energii se pohybují rychleji
- na detektor se rychleji dostanou lehčí (“malé ionty letí rychleji”)

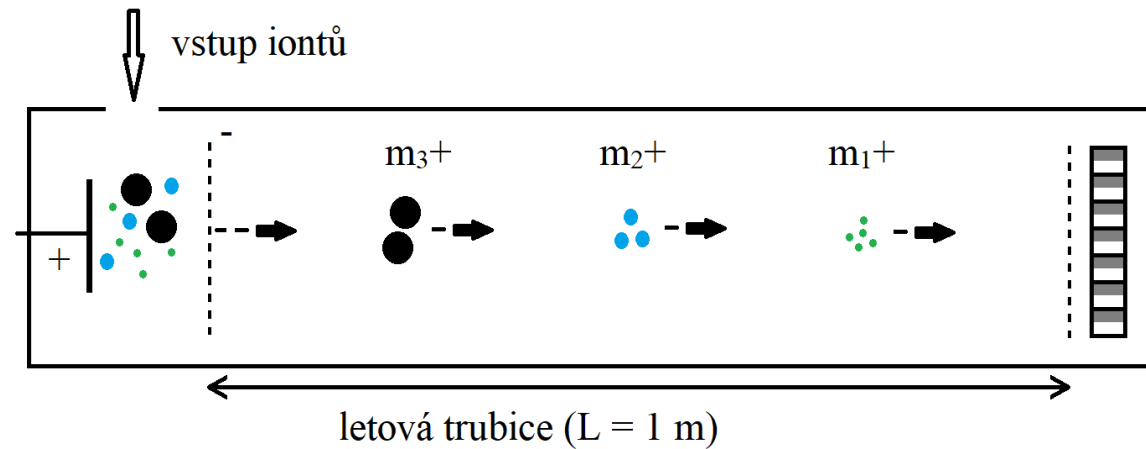


Schéma analyzátoři TOF (Autor, MS Paint)

MS – detektor iontů

- vysoký požadavek pro vysokou citlivost a malý šum
- detekovaný proud má většinou hodnotu 10^{-9} A a méně
- iontové detektory převádějí proud dopadajících iontů na proud elektronů

Elektronový násobič (*Electron multiplier detector*) nejpoužívanější jednokanálový detektor, který tvoří série až 20 elektrod nebo dynod. Když na první dynodu dopadne iont, dojde k vyražení elektronu, který je urychlen elektrickým potenciálem na další dynodu. Každý elektron svým nárazem vyrazí nové elektrony, které jsou znova urychleny na další dynodu. Tento kaskádovitý efekt proběhne přes všechny dynody a poskytne 10^6 až 10^8 násobný proud.

MS – hmotnostní spektrum

V hmotnostní spektrometrii se jako hmotnostní spektrum označuje zápis zastoupení jednotlivých rozlišených iontových druhů poměrem hmotnosti:náboj.

- hmotnost částice se obvykle vyjadřuje v atomových hmotnostních jednotkách u , popř. Dalton (Da).
- schematicky se hmotnostní spektrum znázorňuje rovnoběžnými úsečkami, jejichž poloha určuje hmotnost a délka zastoupení, vztažené k nejčetnějšímu iontovému druhu spektra, kterému přísluší hodnota 100 %.
- většinou jsou spektra programově převáděna do normalizovaného tvaru v procentech



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Použitá literatura

Radka Novotná, Tomáš Šilha, Zdeněk Trávníček. Spektrální metody studia chemických látek. Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, 2011. Učební text k praktickému cvičení Metody studia anorganických látek a pro studenty chemických přírodovědných oborů.

Spektroskopie [online], [cit. 13. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW <https://cs.wikipedia.org/wiki/Spektroskopie>

Jan Marcus Marci [online], [cit. 13. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW https://cs.wikipedia.org/wiki/Jan_Marcus_Marci

Isaac Newton [online], [cit. 13. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW https://cs.wikipedia.org/wiki/Isaac_Newton

ZÝKA, J. (1966). Analytická příručka. SNTL.

KLOUDA, P. (2003). Moderní analytické metody (2., upr. a dopl. vyd). Pavel Klouda.

Transmittance [online], [cit. 13. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW <https://cs.wikipedia.org/wiki/Transmittance>

Absorbance [online], [cit. 13. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW <https://cs.wikipedia.org/wiki/Absorbance>



Principy stanovení organických polutantů v environmentu

prof. Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D.

Ing. Anna Hurajová, Ph.D.

ADAPT UTB: Adaptabilní, Digitální, Agilní, Progresivní, Transformace UTB ve Zlíně, reg. č.
NPO_UTB_MSMT-16585/2022

 Univerzita Tomáše Bati
Centrum polymerních systémů

Obsah

1. Principy analýz ŽP
2. Legislativní ukotvení environmentálních analýz
3. Postupy sběru a úpravy vzorků
4. Chemické výpočty a jejich aplikace pro praxi
5. Metody stanovení základních fyzikálních charakteristik
6. Metody stanovení základních chemických charakteristik
7. Vybrané aspekty spektroskopických metod pro environmentální analýzu
- 8. Principy stanovení organických polutantů v environmentu**
9. Principy stanovení anorganických polutantů v environmentu
10. Biotransformace polutantů v environmentu
11. Metody odstraňování a stabilizace odpadů v kontextu environmentálních analýz
12. Mikrobiologické analýzy
13. In vivo environmentální analýzy

Persistentní organické polutanty (POPs)

Organické látky, které

- vykazují toxické vlastnosti
- persistentní
- kumulativní charakter

- toxické pro organismy
- rakovina, imunologické, reprodukční, vývojové poruchy
- dálkový přenos v ovzduší – škodlivý vliv na lidské zdraví i na životní prostředí

- ***persistence***
 - látka zůstává v prostředí dlouhou dobu beze změny
 - odolné vůči chemickému, fotochemickému, termickému a biochemickému rozkladu
 - koloběh v prostředí, kumulace v půdě, sedimentu a živých organismech

- ***bioakumulace***
 - živé organismy zachytávají a koncentrují chemické látky z okolního prostředí nebo z potravy

Pesticidy

- sloučeniny či jejich směsi určené pro prevenci, ničení, potlačení, odpuzení či kontrolu škodlivých činitelů (nežádoucích mikroorganismů, rostlin a živočichů) během produkce, skladování, transportu, distribuce a zpracování potravin, zemědělských komodit a krmiv
- také sloučeniny podávané zvířatům pro kontrolu ektoparazitů, regulátory růstu, desikanty a inhibitory klíčení aplikované na plodiny před nebo po sklizni
- celosvětově registrováno cca 800 sloučenin
- organochlorové sloučeniny (DDT - zákaz)
- organofosforové sloučeniny
- karbamáty
- syntetické pyrethroidy
- benzylmočoviny
- benzonitrily
- benzithiadioziazoly
- kvarterní amoniové sloučeniny

Pesticidy

- **rozpustnost ve vodě**
 - určuje distribuci a stabilitu v jednotlivých složkách životního prostředí a v organismu
 - retence resp. sorpce dobře rozpustných pesticidů na půdní částice je relativně malá – průnik do zdrojů pitné vody
 - polární sloučeniny – biodegradovatelné, snadnější hydrolýza i vyšší rychlost oxidace
- **tlak nasycených par**
 - asociace s pevnými částicemi nebo forma par
- **rozdělovací koeficient oktan-1-ol/voda (K_{ow})**
 - míra sorpce daného pesticidu na půdní částice a sedimenty
 - vysoká hodnota K_{ow} – vysoká afinita k tukové složce živých organismů
- **disociační konstanta K_a**
 - schopnost reziduí pesticidů disociovat za běžných environmentálních podmínek

Pesticidy

- **půdní adsorpční koeficient (K_{oc})**
 - afinita rezidua k organické složce půdních částic
 - vysoká hodnota K_{oc} – perzistentní v prostředí
- **biokoncentrační faktor (BCF)**
 - pro hydrofobní pesticidy
 - míra přechodu z vodného prostředí a biokoncentraci v příslušném organismu
 - přímo úměrné hodnotám pK_{ow}

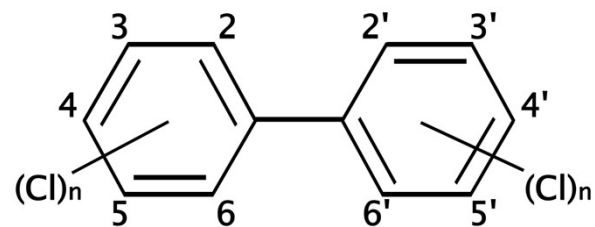
Analýza pesticidů

dle chemické povahy

- plynová chromatografie
 - GC - ECD
 - GC - MS
- kapalinová chromatografie
 - LC - MS

Polychlorované bifenyly (PCB)

- skupina látek zahrnující 210 kongenerů (příbuzných látek) – liší se ve stupni chlorace a umístění atomů chloru na aromatických jádrech
- široce využívaná v průmyslu pro své výjimečné vlastnosti (termostabilita, nízká těkavost, fotostabilita, nehořlavost..)
- využití
 - dielektrická a teplotně odolná média v průmyslových zařízeních, plastifikátory při výrobě barev a laků, hydraulické kapaliny, přísady do pesticidních přípravků..
- výroba v Československu zakázána v roce 1984
- v současné době použití v uzavřených systémech
- značná množství jsou uložena a určena k likvidaci



PCB

Autor: D.328 – Vlastní dílo, CC BY-SA 3.0,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1048994>

Polychlorované bifenyly (PCB)

průnik do prostředí

- použití v otevřených systémech (barvy, laky)
- uložení na povolených skládkách (špatné technické zabezpečení)
- technicky nedokonalá likvidace (vypouštění do ovzduší)
- náhodné úniky při výrobě, převozu

- kumulace v tukových tkáních
- karcinogenní
- nejohroženější - vodní ekosystémy

- problém při zneškodňování PCB – spalováním při teplotách pod 1200°C vznikají polychlorované dibenzodioxiny a polychlorované dibenzofurany, které jsou ještě toxičtější než původní látky
- likvidace PCB - speciální technologické postupy

Stanovení PCB

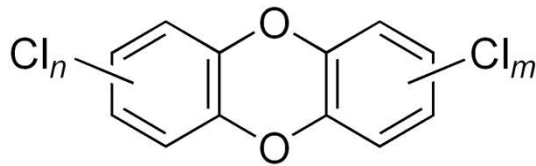
plynová chromatografie

- GC - MS

Dioxiny a furany

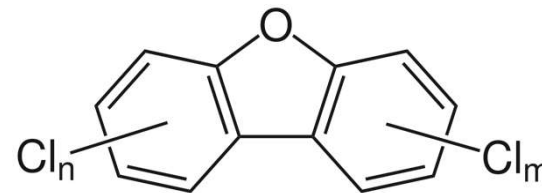
polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF)

- 75 kongenerů PCDD a 135 kongenerů PCDF
- toxické polychlorované organické heterocyklické sloučeniny
- nemají praktické využití – neúmyslně produkovávané POPs
- vznik – spalování fosilních paliv a odpadu (PVC), průmyslová výroba s chlórem (chemický, textilní, papírenský průmysl), metalurgie
- přirozeně mohou dioxiny vznikat při lesních požárech nebo sopečných erupcích
- ve vodě jsou málo rozpustné, málo těkavé, dobře se váží na pevné částice a jen zvolna podléhají rozkladu



PCDD

By Edgar181 - Own work, Public Domain,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=5428581>



PCDF

By Leyo - Own work, Public Domain,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=7106630>

Dioxiny a furany

- vysoká lipofilita – velmi malá rozpustnost ve vodě
- značný bioakumulační potenciál a vysoká perzistence
- mimořádně toxické látky - poškození reprodukčních funkcí živočichů i člověka
 - poškozují hormonální soustavu a imunitní systém
 - mají prokázané karcinogenní účinky
- mezi nejvíce dioxiny zatížené komodity patří rybí produkty ze Severního a Baltského moře

- ke zničení těchto sloučenin je nutná velmi vysoká teplota nebo specializované chemické reakce

Stanovení PCDD a PCDF

plynová chromatografie

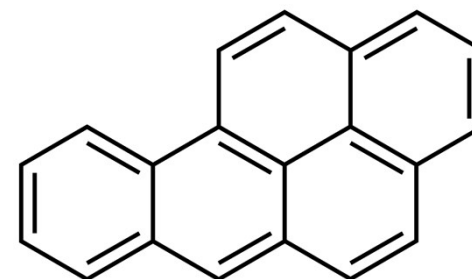
- GC - MS

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAHs)

- aromatické uhlovodíky obsahující v molekule nejméně 2 kondenzovaná benzenová jádra
- skupina více jak 100 látek
- vznik – průmyslová činnost, výroba tepelné a elektrické energie, výroba a zpracování asfaltu
- neprůmyslové zdroje – požáry lesů, volné hoření odpadů, vulkanická činnost
- tepelná úprava potravin (uzení, pečení, smažení a grilování masa nad 200 °C)
- 90% z nárůstu koncentrací PAH tvoří spalování fosilních paliv

- karcinogeny (karcinogenita PAHs stoupá se vzrůstajícím počtem jader)

- ovzduší - forma plynná nebo sorbované na pevných částicích aerosolu
- půda – zpětný odpar do ovzduší
- voda- kontaminace ropnými látkami, vazba na sedimenty



benzo(a)pyren

Stanovení PAHs

plynová chromatografie

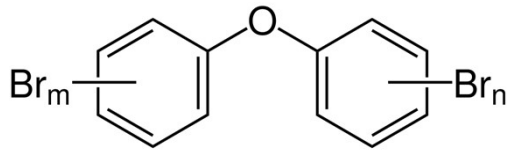
- GC – MS

Autor: Calvero. – Selfmade with ChemDraw., Volné dílo,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1696698>

Bromované retardátory hoření (BFRs)

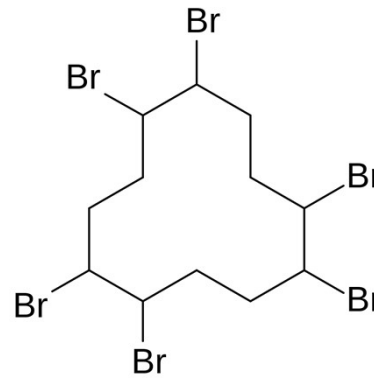
Brominated flame retardants

- různé organické sloučeniny bromu, které zabraňují/omezují vznícení hořlavého materiálu
 - polybromované difenyletery (PBDE)
 - polybromované bifenyly (PBB)
 - bromované bisfenoly (např. TBBP-A)
 - hexabromcyklododekan (HBCD)



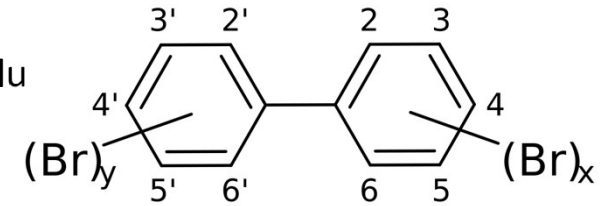
PBDE

Autor: Leyo, Rhododendronbusch – Vlastní dílo, Volné dílo,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1731812>



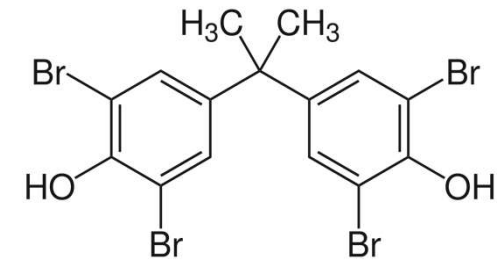
HBCD

By Leyo - Own work, Public Domain,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1855272>



PBB

By Dschanz, Leyo - Image:PCB general structure.svg modified by Leyo, Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1668567>



TBBPA

Autor: Leyo – Vlastní dílo, Volné dílo,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1755725>

Bromované retardátory hoření (BFRs)

- BFRs používány v textiliích, nábytku a elektronice
- do životního prostředí se dostávají při výrobě, používání i recyklaci výrobku
- výskyt ve všech složkách životního prostředí – ve vzduchu, vodě, odpadních kalech, kancelářském prachu, rybách a jiných živočiších, tukových tkáních
- jeden z největších zdrojů - odpadní kaly z čistíren odpadních vod
- toxicita – negativní vliv na imunitu, reprodukční cyklus a vývoj jedince, narušují hormonální systém, podezření na karcinogenitu
- malá těkavost, vysoká lipofilita, nízká rozpustnost ve vodě

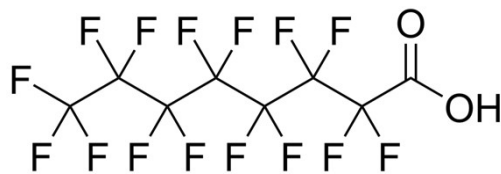
Stanovení BFRs

kapalinová chromatografie

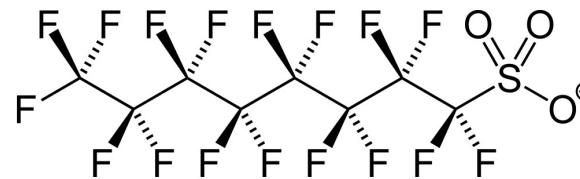
- LC - MS

Perfluoralkylované sloučeniny (PFAS)

- perzistentní sloučeniny s bioakumulačním potenciálem
- vysoká odolnost sloučenin je dána přítomností velmi pevné chemické vazby mezi fluorem a uhlíkem
- tato vazba vysloužila PFAS anglické pojmenování Forever Chemicals (nesmrtelné chemikálie)
- několik tisíc člověkem vytvořených organických látek
- chemicky inertní, tepelně stabilní, snižují povrchové napětí, odpuzují vodu i olej – látky hydrofobní i oleofobní povahy
- odpuzení vody a mastnoty z papírových obalů potravin, outdoorového oblečení, ale i koberců
- známy jsou díky použití v teflonu a gore-texu
- výroba pokovovaných předmětů, fotografický průmysl, aditiva do hasících pěn a hydraulických tekutin



PFOA
perfluoroktanová kyselina



PFOS
perfluoroktansulfonát

Perfluoralkylované sloučeniny (PFAS)

- PFAS jsou rozpustné ve vodě
- PFAS jsou všudypřítomné – nalezneme je v povrchových i podzemních vodách, pitné vodě, čistírnách odpadních vod, ve výluzích ze skládek odpadů, sedimentech, půdě, atmosféře, domovním prachu i v živých organismech a těle člověka
- některé PFAS - podezřelé lidské karcinogeny
- mohou ohrožovat imunitní systém člověka, játra nebo štítnou žlázu

Stanovení PFAS

kapalinová chromatografie

- LC - MS

Ftaláty

- estery kyseliny ftalové
- použití: změkčovadla plastických hmot zejména polyvinylchloridu (PVC)
- kosmetika, adheziva, barvy, pesticidy
- skupina asi 40 látek s různými chemickými i toxikologickými vlastnostmi – mohou poškodit reprodukční schopnost člověka, endokrinní disruptory

- 6 historicky nejvíce používaných ftalátů: DEHP (*di(2-ethylhexyl) ftalát*)

DBP (*dibutylftalát*)

BBP (*butyl benzyl ftalát*)

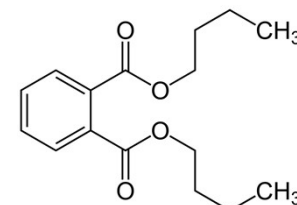
DINP (*di-isononyl ftalát*)

DIDP (*di(isodecyl)-ftalát*)

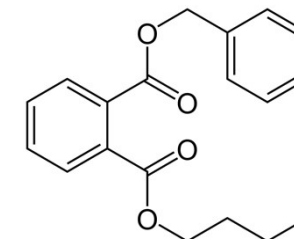
DNOP (*di-n-oktyl ftalát*)

zakázáno používat v koncentraci vyšší než 0,1 % hmotnosti v měkčených plastových materiálech sloužících k výrobě hraček

Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1548314>

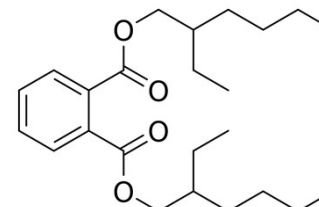


DBP



BBP

Autor: Shaddack – Vlastní dílo pomocí: ChemDraw, Volné dílo, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=389242>



DEHP

Autor: User:Innerstream – Vlastní dílo, Volné dílo, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=122073282>

Ftaláty

- olejovité, nehořlavé kapaliny bez zápachu, nízká tenze par a vysoký bod varu
- značně lipofilní
- zdroj: lidská činnost – vlastní výroba, výroba materiálů obsahující ftaláty, likvidace
- kontaminace: vzduch - zanedbatelné
 - : voda – nízká rozpustnost ve vodě, ale tendence sorbovat na sediment
 - : půdy – průmyslové a městské odpady

Chromatografie

- separační metoda, při které se oddělují – separují složky obsažené ve vzorku
 - metoda kvalitativní a kvantitativní analýzy vzorku

 - vzorek se vnáší mezi dvě vzájemně nemísitelné fáze
 - stacionární fáze je nepohyblivá
 - mobilní fáze je pohyblivá
- vzorek je umístěn na začátek stacionární fáze
- pohybem mobilní fáze přes stacionární fázi je vzorek unášen
- složky vzorku mohou být stacionární fází zachycovány, a proto se při pohybu zdržují
- více se zdrží složky, které jsou stacionární fází poutány silněji - tím se postupně složky od sebe separují
- **podle skupenství mobilní fáze:**
 - kapalinová chromatografie (Liquid Chromatography – LC) – mobilní fází je kapalina
 - plynná chromatografie (Gas Chromatography – GC) - mobilní fází je plyn

Plynová chromatografie (GC)

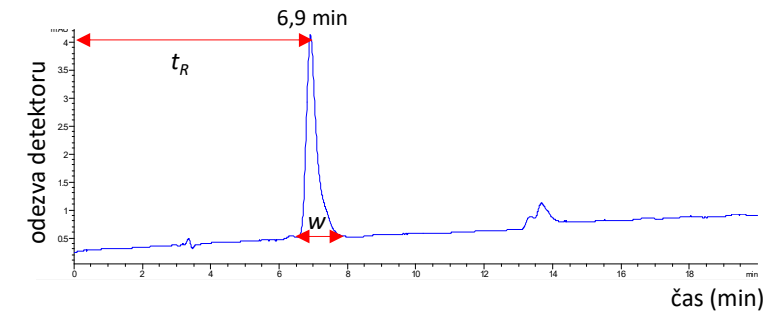
Princip separace látek:

- kolonou se stacionární fází prochází stále nosný plyn
- vzorek se nastříkne do vyhřívaného bloku - nástřikové komory (injektoru), kde se odpaří a ve formě par je unášen nosným plynem do kolony
- složky ze vzorku se sorbují na začátku kolony ve stacionární fází a pak desorbují čerstvým přicházejícím nosným plynem
- nosný plyn unáší složky vzorku postupně ke konci kolony a dělicí proces se neustále opakuje
- každá složka vzorku postupuje kolonou svou vlastní rychlostí závislou na distribuční konstantě složky $KD = c_s/c_m$ kde c_s a c_m jsou rovnovážné koncentrace složky ve stacionární a v mobilní fází
- látky postupně vycházejí z kolony v pořadí rostoucích hodnot distribučních konstant a vstupují do detektoru
- detektor indikuje okamžitou koncentraci separovaných látek v nosném plynu
- grafický záznam závislosti signálu detektoru na čase se nazývá **chromatogram**

Plynová chromatografie (GC)

Chromatogram

- podle polohy píku lze vyslovit předpoklad o identitě látky
- plocha píku (a jeho výška) je úměrná množství látky ve vzorku
- osa y - odezva detektoru, osa x - čas
- pík je popsán třemi parametry: retenčním časem t_R , výškou píku h a šířkou píku měřenou buď na základní linii w nebo v polovině výšky píku $w_{1/2}$



retenční čas t_R (min)

- doba průchodu látky kolonou, tj. doba od nástřiku vzorku na kolonu k dosažení vrcholu píku na detektoru

mrtvý retenční čas t_M (min)

- retenční čas složky, která se za daných podmínek na koloně nezadržuje, její distribuční konstanta $K_D = 0$
- nezadržovaná složka se v plynové chromatografii používá methan

Plynová chromatografie (GC)

Kvalitativní analýza

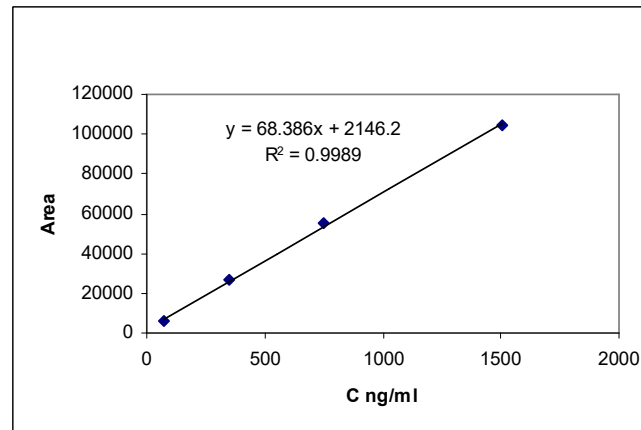
- identifikace látek - shoda hodnoty t_R neznámé látky a standardu
 - obě hodnoty musí být naměřeny za přesně stejných experimentálních podmínek
- standard - chemická povaha a chromatografické chování co nejvíce podobné analyzované látce
 - ideálně identická látka s tou, kterou stanovujeme

Plynová chromatografie (GC)

Kvantitativní analýza

- množství separované látky vystupující z kolony se měří detektory
- celkové množství látky je úměrné ploše píku
- vztah mezi plochou, resp. výškou píku a koncentrací složky lze vyjádřit lineární závislostí, která platí v rozsahu několika řádů koncentrací stanovované látky
- ke kvantitativnímu stanovení se nejčastěji používá metoda **kalibrační křivky**
 - připravíme tzv. standardní roztoky, tj. roztoky se známými rostoucími koncentracemi stanovované látky
 - příslušnou metodou proměříme signály odpovídající těmto roztokům – získáme dvojice hodnot signál – koncentrace
 - naměřené hodnoty vyneseme do grafu, tj. vynášíme závislost signálu na koncentraci
 - nalezené body proložíme regresí
 - rovnice kalibrační přímky

$$y = ax + b$$



Plynová chromatografie (GC)

Kvantitativní analýza

- *metoda standardního přídavku*

podmínky: lineární závislost mezi signálem a koncentrací

: nulový signál pro roztok s nulovou koncentrací sledované látky

- *metoda vnitřního standardu*

ke vzorku se přidá známé množství standardu – tato látka nesmí být ve vzorku přirozeně obsažena

výpočet koncentrace analyzované složky - metoda přímého srovnání

- metoda kalibrační křivky

Plynový chromatograf

- nosný plyn je odebírán z tlakové láhve nebo generátoru nosného plynu přes redukční ventil
- po průchodu elektronicky nastavitelnými regulátory tlaku přichází nosný plyn do injektoru
- v injektoru se do proudu nosného plynu dávkuje vzorek speciální mikrostříkačkou
- injektor je vyhříván na takovou teplotu, aby v něm došlo k okamžitému zplynění vzorku (ale ne k rozkladu látek), 150-350°C
- z injektoru jsou páry vzorku unášeny nosným plynem na kolonu, umístěnou v termostatu
- v koloně dochází k separaci jednotlivých složek vzorku na základě dříve popsaného principu
- nosný plyn z kolony vstupuje do detektoru
- signál z detektoru je veden na zesilovač, registrován počítačem

Detektory v plynové chromatografii

plamenově ionizační detektor (FID)

- univerzální detektor
- princip spočívá v měření změny elektrické vodivosti vodíkového plamene způsobené přítomností eluované organické látky

tepelně-vodivostní detektor (TCD)

- univerzální detektor
- princip: změna tepelné vodivosti

detektor elektronového záchytu (ECD)

- citlivý na halogenované sloučeniny, složky obsahující fosfor, kyslík, síru, olovo, nitrosloučeniny a areny

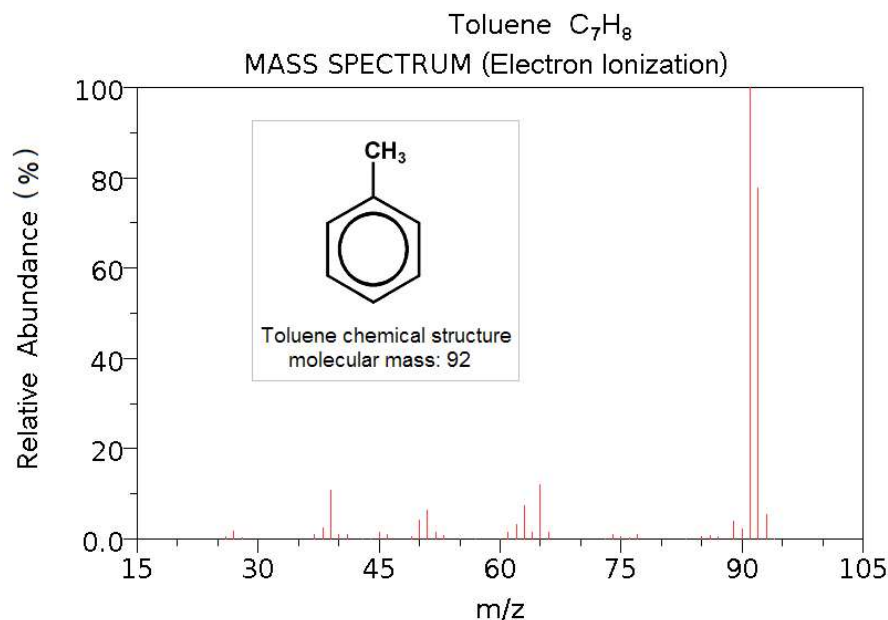
Detektory v plynové chromatografii

hmotnostní spektrometr (MS)

- princip: ionizace vzorku a analýza vzniklých iontů na základě jejich chování v magnetickém poli
- ionizace vzorku - iontový zdroj - elektronová ionizace (EI)
 - chemická ionizace (CI)
- analyzátory - kvadrupól
 - průletový analyzátor (TOF)
 - iontová past
 - orbitrap

Hmotnostní spektrum

- hmotnostní spektrum - závislost intenzity signálu na poměru hmoty iontu a jeho náboje (m/z)
- osa x - hodnota m/z iontů, osa y - intenzita (množství) těchto iontů
- intenzita iontů je normalizovaná podle iontu s nejvyšší naměřenou intenzitou, kterému pak přísluší hodnota 100%
- interpretaci - databáze MS spekter



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

By Originally US Government-NIST, uploaded into WikiCommons by User:Kkmurray, and slightly edited and converted from *.gif to *.PNG format by H Padleckas (talk). - This image is based on File:Toluene ei ms.gif, originally from: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=toluene>, uploaded into WikiCommons by User:Kkmurray on April 22, 2007, and slightly edited and converted from *.gif to *.PNG format by H Padleckas (talk) on March 24, 2009., Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=6329208>

Kapalinová chromatografie (LC)

Princip separace látek:

- stacionární fáze je tuhá látka nebo kapalina, ukotvená na tuhém nosiči
- mobilní fáze je výhradně tvořená kapalinou
- stacionární fáze je umístěna v chromatografických kolonách, kterými protéká mobilní fáze (vysokotlaké čerpadlo)
- mobilní fáze je podle potřeby smíchána z vodné a organické složky a pomocí vysokotlakého čerpadla přiváděna na kolonu
- mezi kolonou a čerpadlem je umístěno zařízení pro dávkování vzorku, ze kterého je proudem mobilní fáze vzorek unášen na kolonu
- na výstupu z kolony je umístěn detektor, z něhož je signál veden do počítače

Kapalinová chromatografie (LC)

Princip separace látek:

- normální fáze - stacionární fáze je polární
 - mobilní fáze je nepolární
 - pořadí eluce nepolární > polární
- reverzní fáze - stacionární fáze je nepolární
 - mobilní fáze je polární
 - pořadí eluce polární > nepolární
- iontová výměna - stacionární fáze katexy/anexy
 - mobilní fáze jsou roztoky elektrolytů

Kapalinová chromatografie (LC)

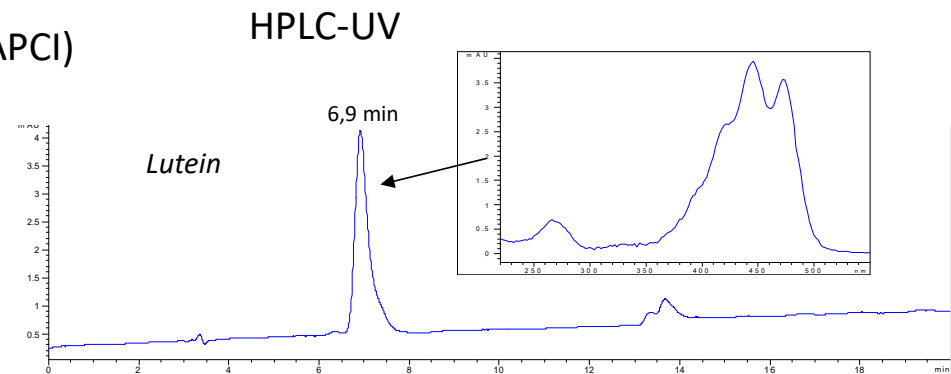
Mobilní fáze:

gradientová nebo isokratická eluce

Detekce:

- hmotnostní (LC/MS) - ionizace elektrosprej (ESI)
 - chemická ionizace za atmosférického tlaku (APCI)
- spektrofotometrická UV – VIS
- refraktometrická
- elektrochemická
- vodivostní

- kvalitativní analýza – dle typu detekce (hmotnostní spektrum nebo absorpční spektrum)
- kvantitativní analýza - kalibrační křivka
 - metoda standardního přídávku
 - metoda vnitřního standardu



Literatura

- Klouda P., 2003. Moderní analytické metody, Pavel Klouda, Ostrava. ISBN 80-86369-07-2.
- Velíšek J., 2002. Chemie potravin 3, OSSIS, ISBN 80-86659-03-8
- Volka K. a kol., 2000. Analytická chemie II, VŠCHT Praha, ISBN 80-7080-227-8.
- Arnika, Databáze látek

Dostupné z: <https://www.arnika.org/toxicke-latky/databaze-latek>



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Analýza životního prostředí

prof. Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D.

Ing. Tomáš Šopík, Ph.D.

ADAPT UTB: Adaptabilní, Digitální, Agilní, Progresivní, Transformace UTB ve Zlíně,
reg. č.

NPO_UTB_MSMT-16585/2022



Tomas Bata University in Zlín
Centre of Polymer Systems



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Osnova

1. Principy analýz ŽP
2. Legislativní ukotvení environmentálních analýz
3. Postupy sběru a úpravy vzorků
4. Chemické výpočty a jejich aplikace pro praxi
5. Metody stanovení základních fyzikálních charakteristik
6. Metody stanovení základních chemických charakteristik
7. Vybrané aspekty spektroskopických metod pro environmentální analýzu
8. Principy stanovení organických polutantů v environmentu
9. **Principy stanovení anorganických polutantů v environmentu**
10. Biotransformace polutantů v environmentu
11. Metody odstraňování a stabilizace odpadů v kontextu environmentálních analýz
12. Mikrobiologické analýzy
13. In vivo environmentální analýzy



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Doporučená literatura

- Literatura doporučená lektorem



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Principy stanovení anorganických polutantů v environmentu

Polutant – obecná charakteristika

Nejčastěji se pojem polutant používá vzhledem k znečištění ovzduší nebo znečištění vody, ale také při kontaminaci půdy nebo v některých případech i při kontaminaci potravin.

- plynná, tekutá či pevná chemická látka znečišťující životní prostředí
- v určitých koncentracích a délce působení škodlivý až zhoubný účinek pro živé organismy
- převážně chemické a jiné látky, které mají svou přítomností v daném prostředí škodlivé účinky na lidské zdraví nebo životní prostředí

Perzistentní organické polutanty (POPs)

- organické sloučeniny, odolné vůči degradaci životního prostředí prostřednictvím chemických, biologických a fotolytických procesů
- toxické chemikálie
- „věčné chemikálie“
- transportovány větrem a vodou
- pesticidy, insekticidy, rozpouštědla, léčiva a průmyslové chemikálie
- aldrin, chlordan, dieldrin, endrin, heptachlor, HCB, mirex, toxafen, PCB, DDT, dioxiny, polychlorované dibenzofurany

Stockholmská úmluva o perzistentních organických polutantech (2001).

Perzistentní organické polutanty (POPs)

Emise - znečišťující látky unikající přímo ze zdroje znečištění.

- tuhé (prach, popílek, saze)
- kapalně aerosoly (oxidů síry, oxidů dusíku, amoniak a další anorg. nebo org. sloučeniny)
- plynné (sloučeniny S, C, N, Cl, F...)

Imise - vznikají chemickou přeměnou emisí, které již pronikly do prostředí – do půdy, vody.

- některé látky získávají nové vlastnosti a může být zvýšena i jejich původní toxicita
- plynné imise – sloučeniny síry, dusíku, halogenových prvků, oxidů uhlíku a některých dalších
- tuhé imise - prach a aerosoly anorg. i org. původu, dopadají na zem a pronikají do půdy, pokrývají listy, snižují propustnost pro světlo, ucpávají průduchy, po ovlhčení působí agresivně

Environmentálně významné látky a jejich stanovení

Oxid uhličitý (CO₂) - Infračervená spektroskopie (IČ)

Oxidy síry (SO₂, SO₃) - Instrumentální metody (coulometricky, spektrometricky, fluorescenčně)

Oxidy dusíku (NO a NO₂) – Instrumentální metody (chemiluscenčně, FTIR spektrometrie)

Ozón (O₃) - ampérometricky, fotometricky

Prachové částice - podle velikosti částic PM

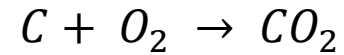
Oxid uhličitý (CO₂)

Složka atmosféry (0,035 objemových %).

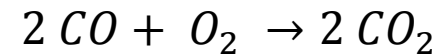
- koncentrace kolísá v průběhu dne, maximum v noci
- bezbarvý plyn bez chuti a zápachu
- při vyšších koncentracích může mít v ústech slabě nakyslou chuť
- je těžší než vzduch
- v pevném skupenství je znám také jako suchý led
- skleníkový plyn

Oxid uhličitý (CO₂)

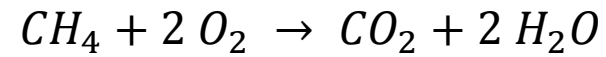
Vzniká reakcí uhlíku s kyslíkem (spalováním):



hořením oxidu uhelnatého (například svítiplynu):



hořením organických látek, například metanu:



- vývin značného množství tepla
- produkt dýchání většiny živých organismů

Oxid uhličitý (CO₂)

- běžnou součástí zemské atmosféry (koncentrace průměrně 0,040 %)
- v ovzduší koncentrace kolísá v závislosti na místních podmínkách, na výšce nad povrchem a relativní vlhkosti vzduchu v ovzduší
- v důsledku zejména průmyslových emisí jeho průměrná koncentrace ve vzduchu stále roste
- v půdě je ho celkem 2x více než v atmosféře a v oceánu zhruba 50x více než v atmosféře

- vulkanicky aktivní oblasti - lokálně velmi vysoké koncentrace
- ročně vulkanické aktivity dodávají do ovzduší Země přibližně 130 až 230 milionů tun, což představuje řádově jen 1 až 2 % produkce CO₂ lidstvem

Oxid uhličitý (CO₂) – toxikologie

- kognitivní funkce člověka se snižují se zvyšující koncentrací oxidu uhličitého ve vzduchu
- koncentrace do 1 000 ppm se považuje za dobrou
- v ČR je uvnitř budov limit 1 500 ppm

- koncentrace nad 5 000 ppm (tj. 0,5 %) způsobují nepříjemný pocit a bolesti hlavy
- koncentrace nad 5 % tlumí centrální nervovou soustavu a dýchací centrum
- při 20 % se člověk náhle zhroutí a nastává smrt

Oxid uhličitý (CO₂) – stanovení

Infračervená analýza - oxid uhličitý pohlcuje velmi intenzivně světlo s přesně danou vlnovou délkou.

- zdroj infračerveného záření
- nádobka s měřeným vzorkem vzduchu
- nádobka s kalibračním vzorkem s přesně známým obsahem CO₂
- detektor infračerveného záření

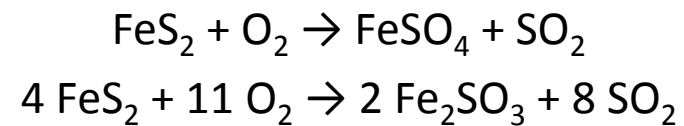
Míra absorpce infračerveného záření je úměrná množství oxidu uhličitého ve vzorku.

Oxid siřičitý (SO₂)

Vzhledem k produkovanému množství lze SO₂ považovat za nejrozšířenější a nejnebezpečnější plynný polutant.

- základním zdroj: spalování uhlí a ropy
 - uhlí obsahuje 0,3 – 7% síry v anorganické i organické formě
 - ropa obsahuje 0,2 – 1,7% síry v organické formě

- nejvýznamnější příměsí uhlí s obsahem síry je pyrit (FeS₂)



Oxid siřičitý (SO₂)

- toxický pro rostliny (reaguje s chlorofylem a narušuje fotosyntézu)
- v ovzduší se pozvolna oxiduje vzdušným kyslíkem za přítomnosti vody na kyselinu sírovou, která je spolu s kyselinou siřičitou příčinou kyselých dešťů
- z hygienického hlediska jsou nejvyšší přípustné koncentrace oxidu siřičitého ve vzduchu v průběhu 24 hodin 0,15 µg/m³ a krátkodobě 0,5 µg/m³

Oxid siřičitý (SO₂)

- vedlejší produkt při spalování méně kvalitního hnědého uhlí
 - obsahuje jak volnou síru, tak některé sulfidy, zejména pyrit
 - odsiřování kouře u elektráren (vyžaduje zákon o ochraně ovzduší)
- spalování méně kvalitních benzinů nebo nafty
 - sirné sloučeniny (thiofen)
 - poškození katalyzátorů

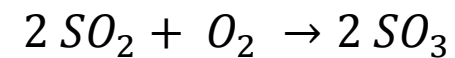
Oxid sírový (SO₃)

Jeden z oxidů síry, který je hlavní příčinou vzniku kyselých dešťů.

Vyrábí se ve velkém množství jako prekurzor kyseliny sírové.

Příprava a výroba

- průmyslově se vyrábí oxidací oxidu siřičitého
- prekurzor kyseliny sírové

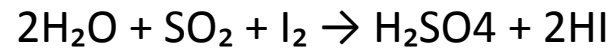


Oxid sírový (SO₃)

- průmyslově vyráběný oxid sírový se ihned zpracovává na kyselinu sírovou
- silně žravý
- ve styku s tkáněmi těla z nich odnímá vodu a mění se na kyselinu sírovou

SO₂, SO₃ – stanovení

Semikontinuální coulometrické stanovení SO₂ - je výhodné v případech, kdy celkový obsah ostatních sirných složek a dalších rušivých látek nepřekročí 5 % celkového obsahu SO₂. Oxid siřičitý a další látky s redukčními účinky přítomné ve vzorkovaném plynu reagují s elektrolyticky generovaným činidlem, kterým je jod nebo brom.



Plamenová emisní spektrometrie, při jejíž aplikaci jsou v plameni spalujícím proudící plynný vzorek stanoveny látky, které způsobují emise světelného záření (chemiluminiscenci).

Spektrální metoda - založená na detekci fluorescenčního záření – stanovení obsahu SO₂ v odpadních plynech, vznik absorpce ultrafialového záření molekulami SO₂.

Oxidy dusíku – NO_x

Oxid dusný (N₂O, rajský plyn)

- za laboratorních podmínek bezbarvý, nehořlavý plyn s nevýraznou, ale příjemnou vůní a nasládlou chutí
- třetí nejdůležitější skleníkový plyn

Oxid dusnatý (NO)

- za normální teploty bezbarvý, paramagnetický plyn
- jedovatý a za přítomnosti vlhkosti leptavý

Oxidy dusíku – NO_x

Oxidy dusíku vznikají v zásadě třemi základními mechanismy:

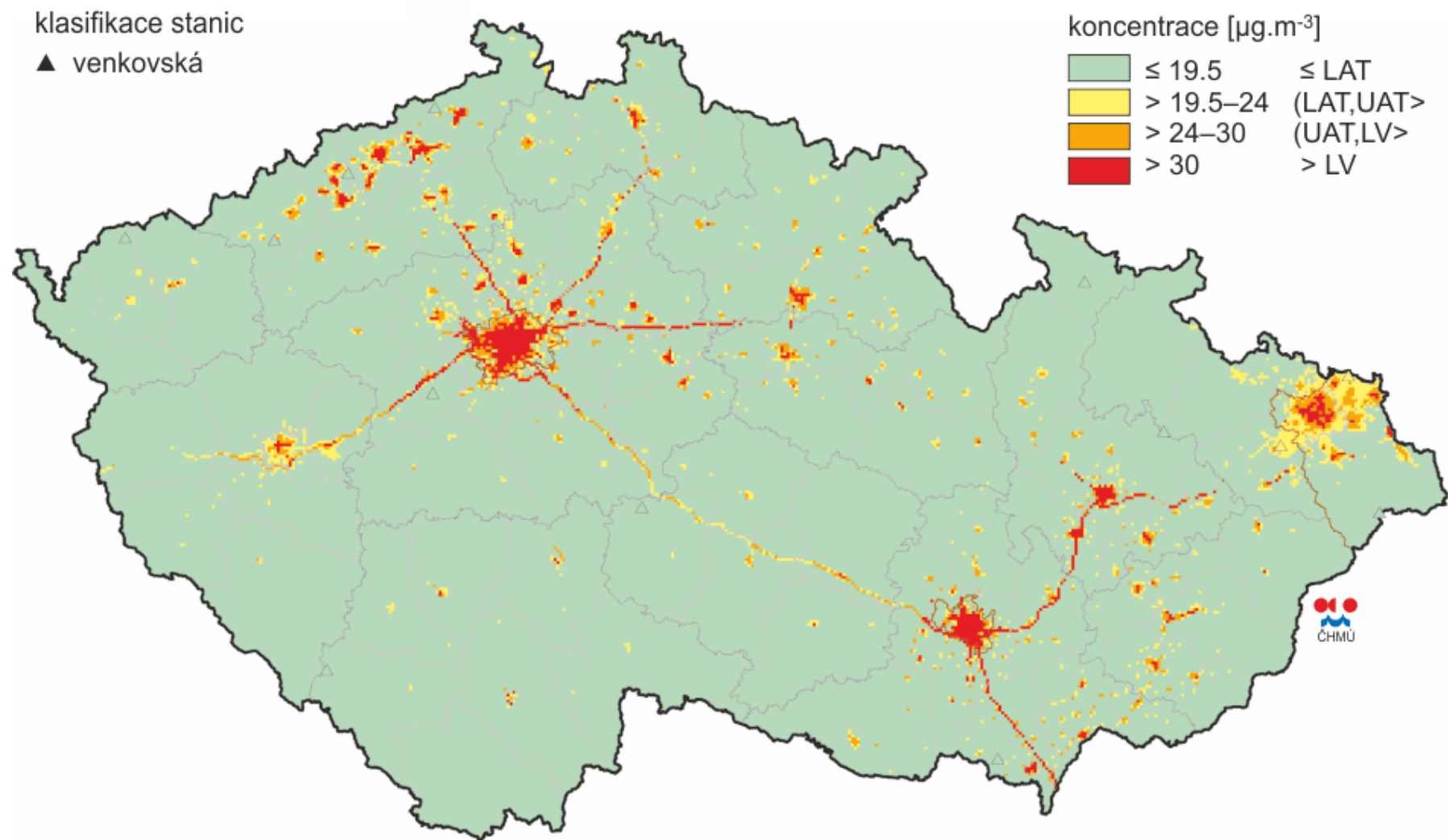
- oxidací dusíku ze spalovacího vzduchu za vysoké teploty (vysokoteplotní NO_x)
- oxidací chemicky vázaného dusíku v palivu (palivové NO_x)
- z chemicky vázaného dusíku radikálovými reakcemi na rozhraní plamene (promptní NO_x)

Při všech těchto mechanismech vzniká oxid dusnatý, který se kyslíkem dále oxiduje na NO₂.

Rychlost této oxidace je úměrná koncentraci NO a při relativně nízkých koncentracích ve spalinách je velmi pomalá, takže na celkovém obsahu NO_x ve spalinách se NO₂ podílí nejvýše 10%.

NO_x

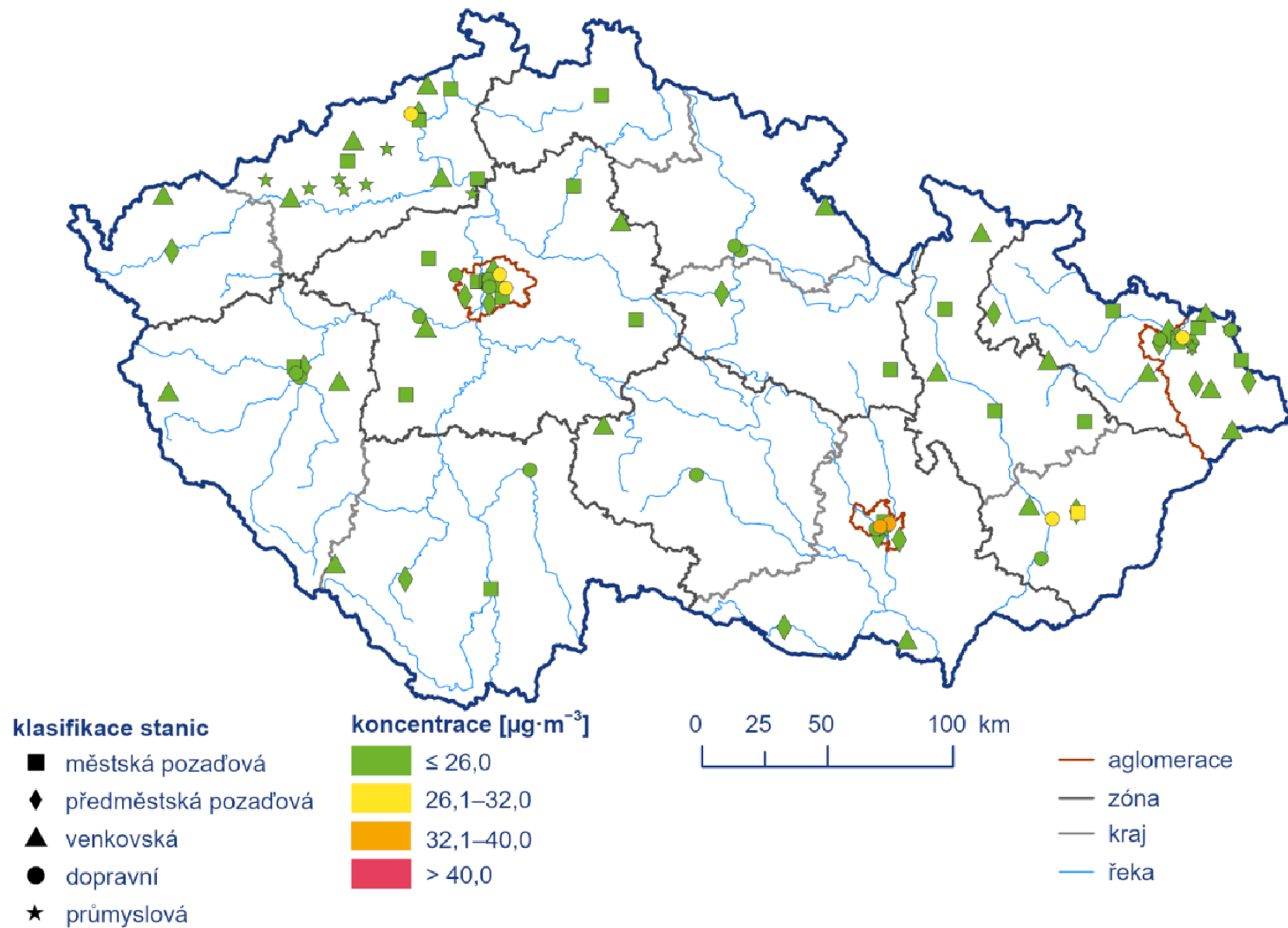
ČR
rok 2013



Obr. IV.3.5 Pole roční průměrné koncentrace oxidů dusíku v roce 2013

NO_x

ČR
rok 2021



Obr. 23 Roční průměrná koncentrace NO₂ na měřicích stanicích, 2021

NO_x – stanovení

Instrumentální metody - chemiluminiscenční stanovení NO_x založené na reakci oxidu dusnatého s ozonem, při níž přechází určitá část molekul NO₂ do excitovaného stavu.

Chemiluminiscence, jinak též chemické světlo vzniká přímou přeměnou chemické energie na světelnou. Uvolněná chemická energie převádí atomy nebo molekuly do energeticky bohatšího, tzv. excitovaného stavu, které takto získanou energii uvolňují ve formě světelných kvant (fotonů).

Ozón (O₃)

- racionální chemický název trikyslík
- alotropní modifikace kyslíku
- silné oxidační činidlo
- za normálních podmínek vysoce reaktivní plyn modré barvy
- charakteristický zápach
- mimořádně silní oxidačními účinky
- při teplotě -112 °C kondenzuje na kapalný tmavě modrý ozon
- při -193 °C se tvoří červenofialový pevný ozon

Ozón (O_3) – ozonová vrstva

- mimořádně významná role pro pozemský život
- chrání planetu před ultrafialovým slunečním zářením
- část stratosféry ve výšce 25 – 35 km nad zemským povrchem

Kdyby se veškerý ozon ve stratosféře stlačil při tlaku cca 1000 hPa (1 atmosféru), vytvořil by vrstvu tenkou 3,5 mm.

Ozón (O₃) – působení na živé organismy

Vliv ozonu na lidské zdraví

- vdechování vyvolává pokles kapacity plic v závislosti na jeho koncentraci a na hloubce dýchání
- podle WHO vdechování ozonu vede ke vzniku zánětlivých onemocnění plic, narušení vývoje plic a snížení jejich funkce

Působení ozonu na rostliny

- poškozuje rostlinná pletiva
- mimořádně negativní účinky emisí ozonu (jasan, buk, pajasan, liliovník)
 - žluté chlorotické skvrny, drobné červené skvrnky, bronzovité zbarvení horní vrstvy
 - žilky zůstávají zelené

Ozón (O_3) – stanovení

K přibližnému určení koncentrace lze použít testovací proužky.

Ampérometricky: elektroanalytická metoda založená na měření elektrického proudu při konstantím napětí.

Fotometricky: měření koncentrace na základě pohlcování světla jedné vlnové délky.

Prachové částice

Pevné/prachové částice (anglicky: *particulates/particulate matter* – PM_x) x je 10; 2,5; 1,0 μm

- drobné částice pevného skupenství rozptýlené ve vzduchu
- mohou být unášeny vzduchem
- zvýšená koncentrace může způsobovat závažné zdravotní problémy
- podílí se na důležitých atmosférických dějích (vznik vodních srážek, ovlivňují teplotní bilanci Země)

Ve většině případů je synonymem pro pevné částice i pojem polétavý prach. nebo jemný prach.

Prachové částice – rozdělení

Suspendované částice frakce PM₁₀ - inhalovatelná frakce (2,5–10 μm)

- částice, které projdou velikostně selektivním vstupním filtrem vykazujícím pro aerodynamický průměr 10 μm s odlučovací účinností 50 %

Jemné suspendované částice frakce PM_{2,5} - respirabilní frakce (pod 2,5 μm)

- sírany, dusičnany, amonné ionty, uhlík, organické látky, kovy

Ultrajemné suspendované částice frakce PM₁ - ultrajemná frakce (pod 1 μm)

- mohou vstupovat přímo do plicních sklípků
- často obsahují adsorbované karcinogenní sloučeniny, rakovina plic
- dlouhodobá expozice snižuje délku dožití a zvyšuje kojeneckou úmrtnost

Prachové částice – zdravotní vlivy

Inhalace pevných prachových částic poškozuje především kardiovaskulární a plicní systém.

- krátkodobá expozice - vyšší počet zánětlivých onemocnění plic, srdečně-cévní systém
- dlouhodobá expozice - snížení plicních funkcí dětí i dospělých, choroby dolních cest dýchacích, chronické obstrukční nemoci plicní

V některých, především méně vyspělých zemích, je pak v důsledku znečištění střední délka života kratší i o více než jeden rok.

Prachové částice – zdroje

- přírodní proces (výbuch sopky, větrná bouře, lesní požár)
- lidská činnost (spalování uhlí, ropy, dřeva, odpadů, těžba uhlí, kamene, štěrku)

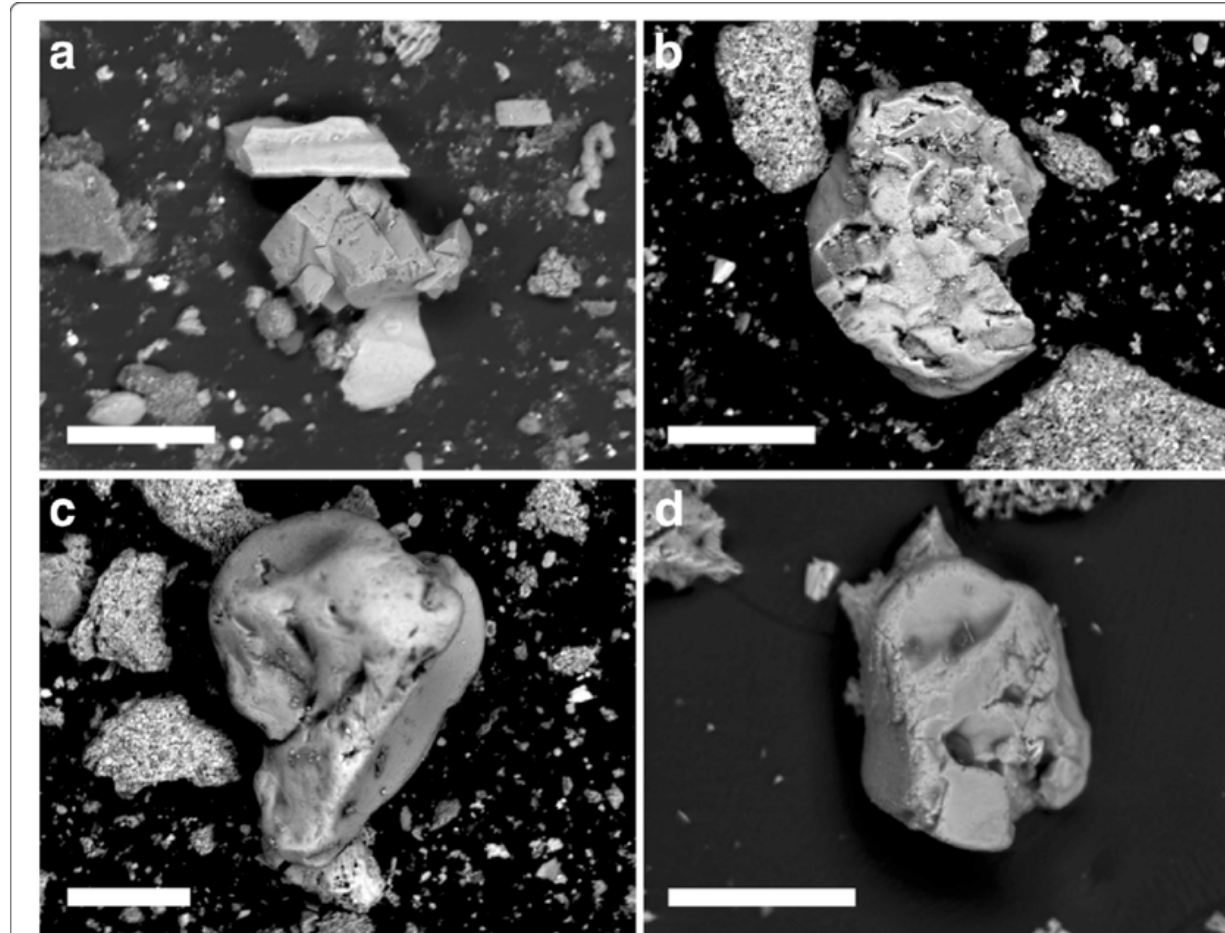
Nejvýznamnějším lidským zdrojem pevných částic v ovzduší je z celosvětového hlediska zemědělství.

- produkuje tolik prachu jako všechny ostatní lidské zdroje dohromady

Významným zdrojem je doprava:

- automobily (diesel bez filtru pevných částic)
- obrus pneumatik a povrchového materiálu vozovky
- asfalt za vyšších teplot

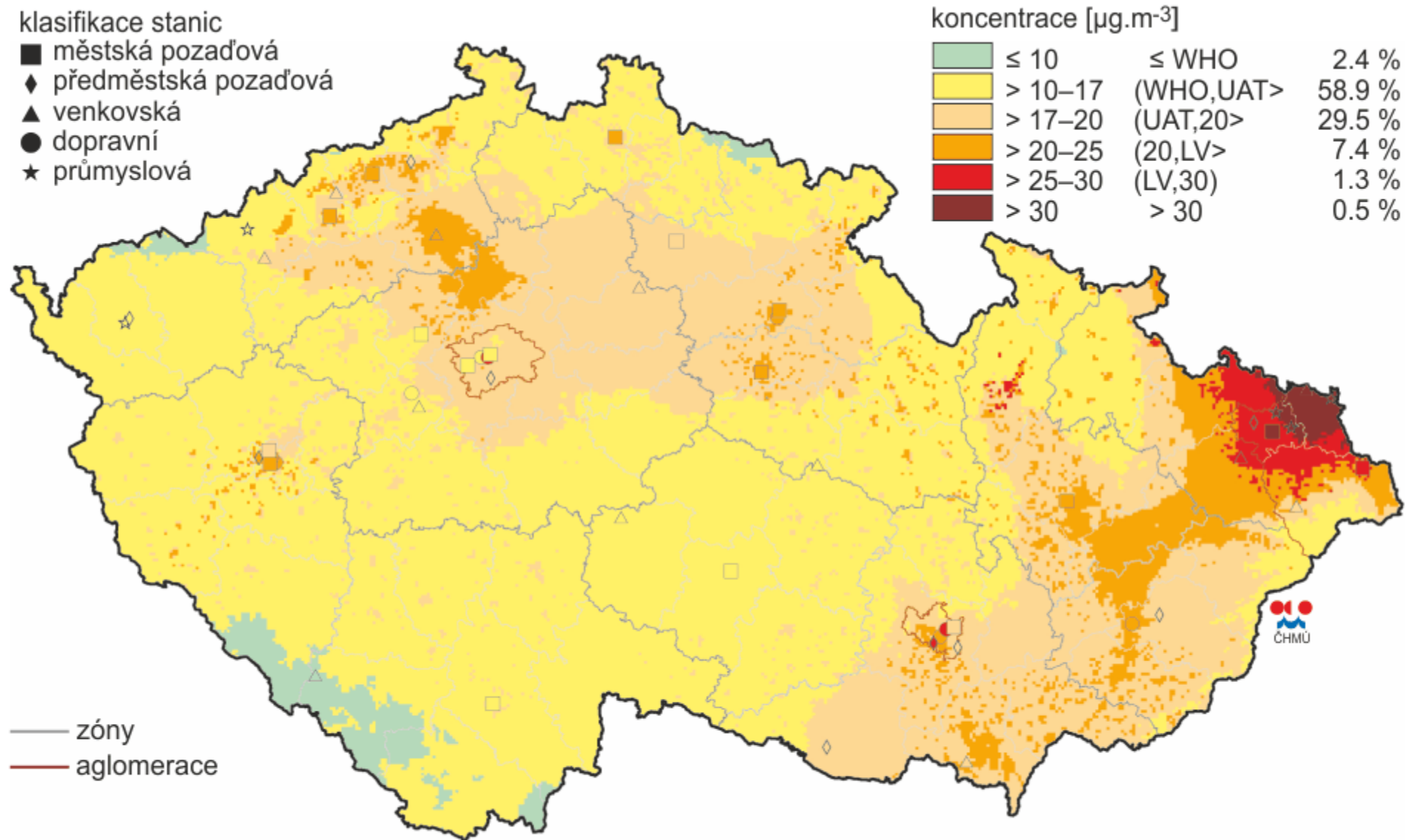
Prachové částice



Prachová zrna v různých vzorcích odkrytá rastrovací elektronovou mikroskopií. SEM snímky ukazující vybraná dolomitová (a) a křemenná (b-d) zrna. Prachové částice se rozeznávají podle jejich obroušeného povrchu; měřítko = 100 μm

PM_{2,5}

ČR
Rok 2014



Obr. IV.1.4 Pole roční průměrné koncentrace PM_{2,5}, 2014

PM₁₀

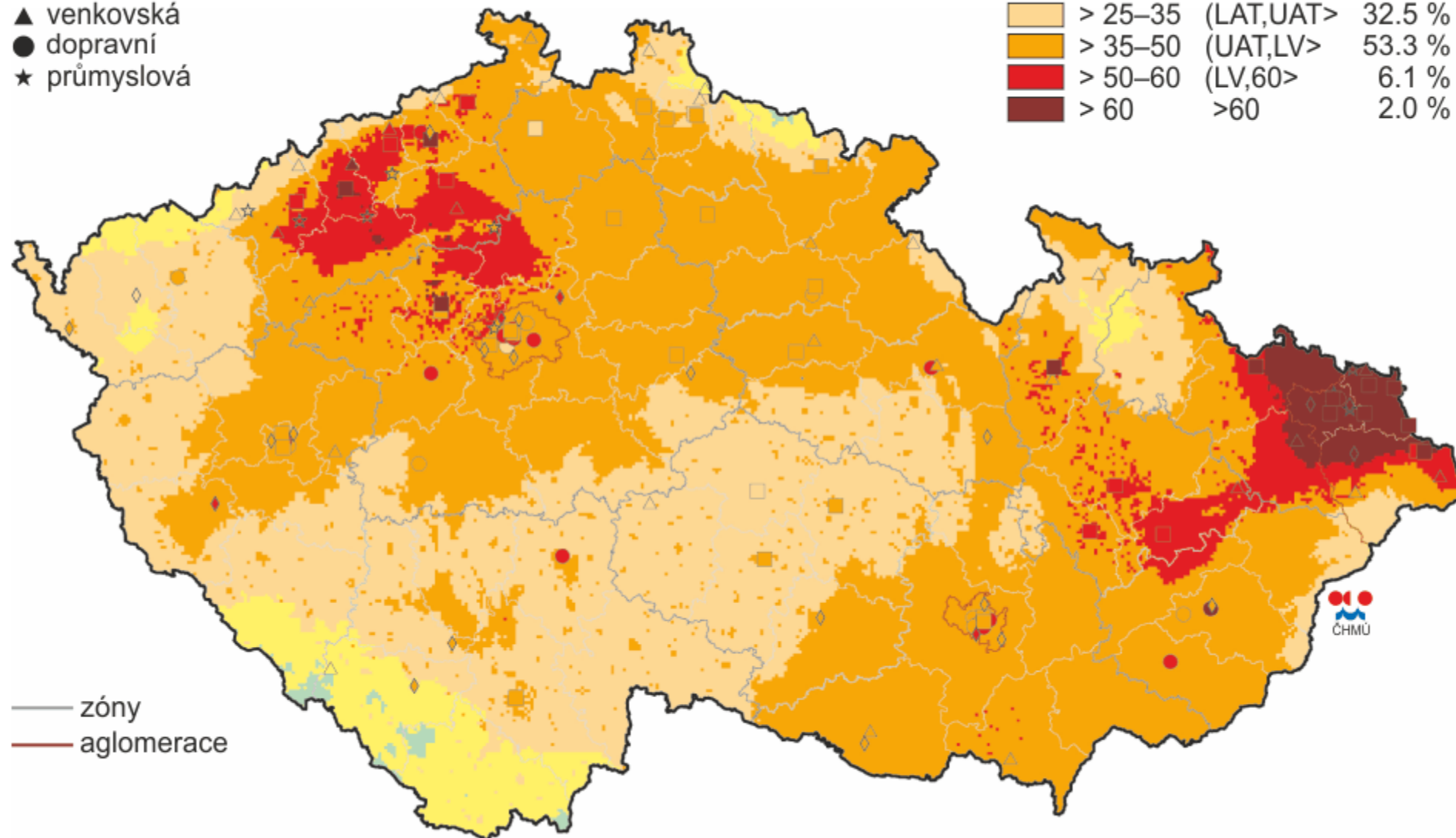
ČR
Rok 2014

klasifikace stanic

- městská pozadová
- ◆ předměstská pozadová
- ▲ venkovská
- dopravní
- ★ průmyslová

koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]

≤ 15		0.4 %
> 15–25 (15,LAT>		5.7 %
> 25–35 (LAT,UAT>		32.5 %
> 35–50 (UAT,LV>		53.3 %
> 50–60 (LV,60>		6.1 %
> 60	>60	2.0 %



Obr. IV.1.1 Pole 36. nejvyšší 24hod. koncentrace PM₁₀, 2014

PM₁₀

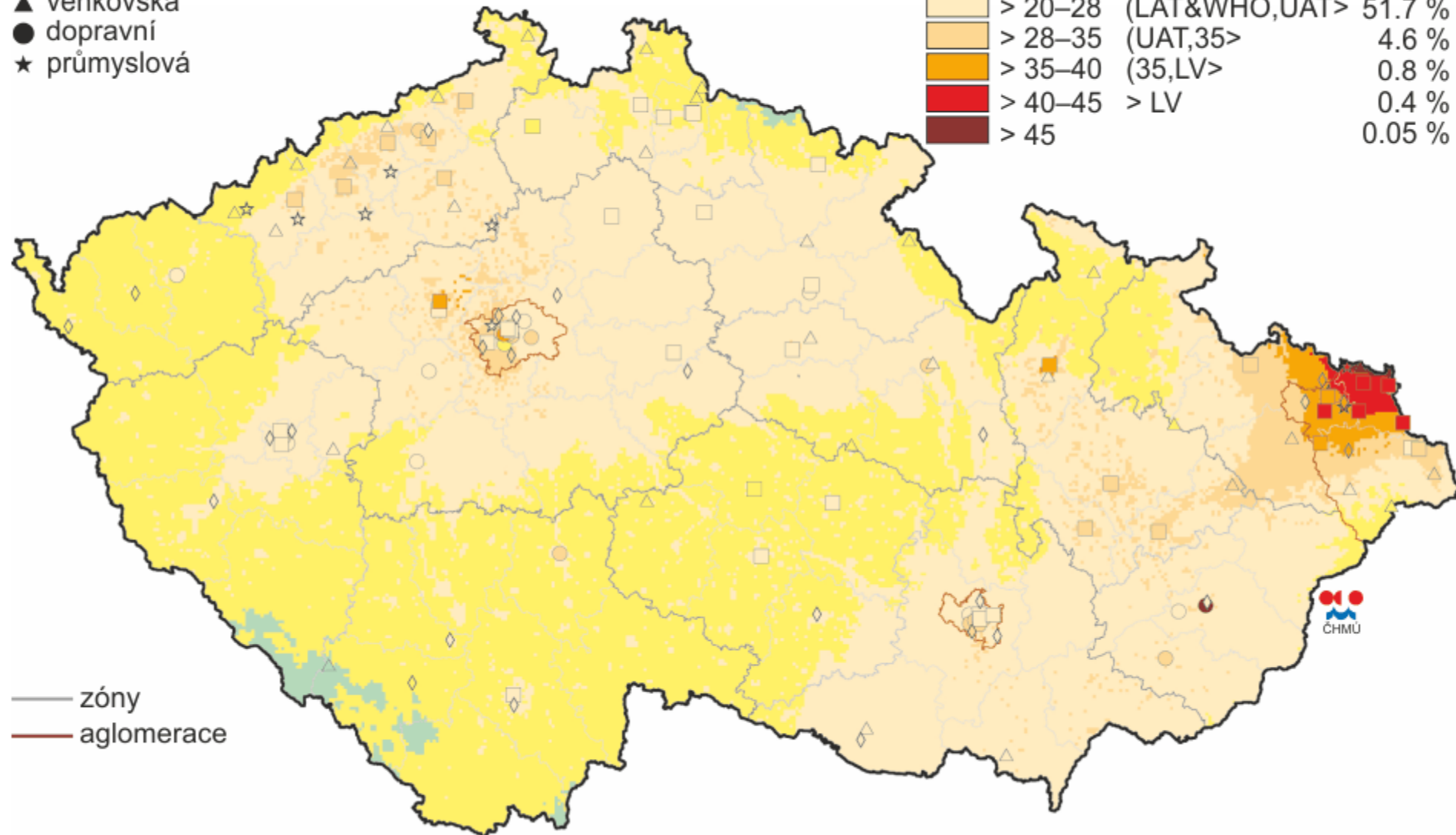
ČR
Rok 2014

klasifikace stanic

- městská pozadová
- ◆ předměstská pozadová
- ▲ venkovská
- dopravní
- ★ průmyslová

koncentrace [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]

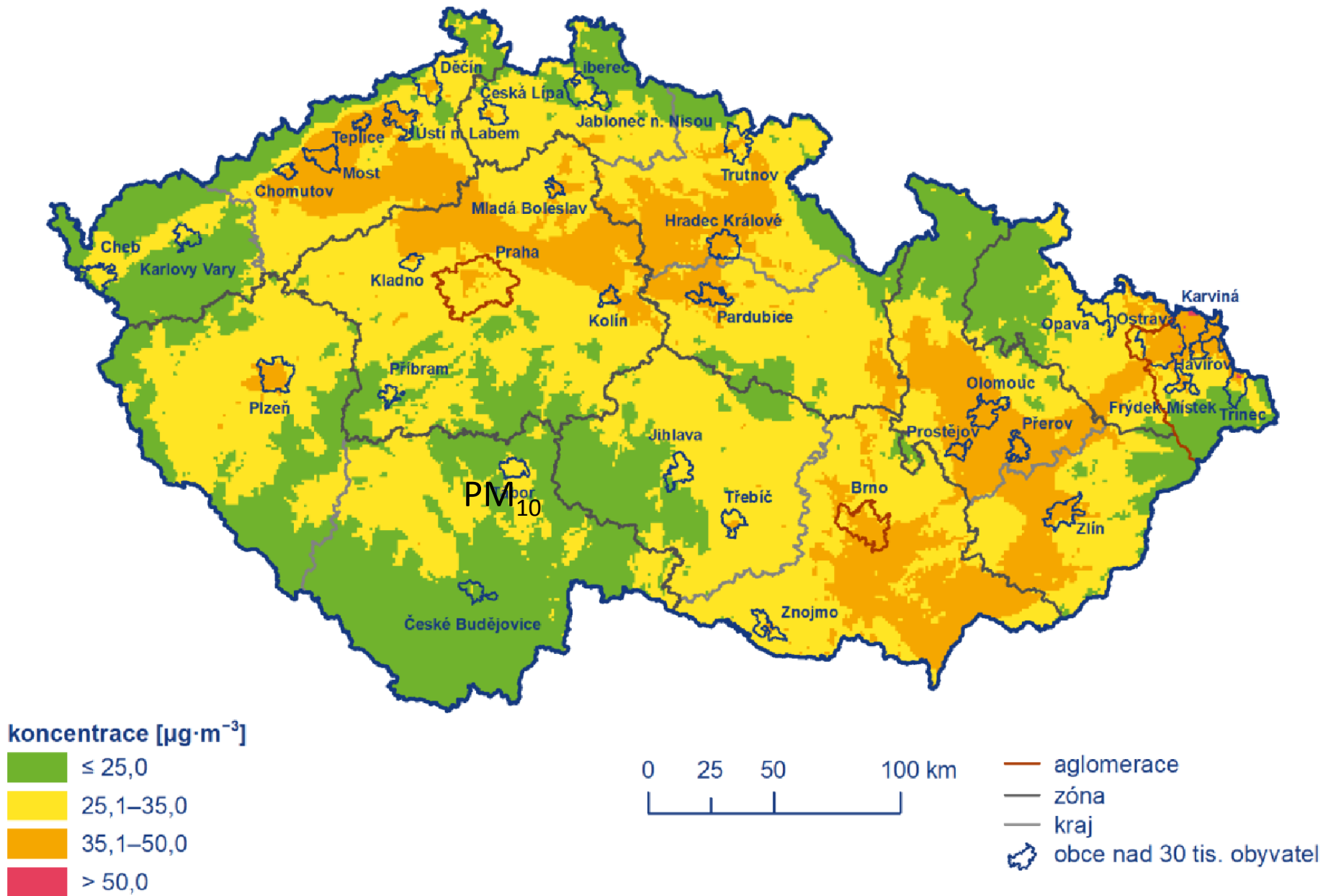
≤ 10		1.1 %
> 10–20	(10,LAT&WHO>	41.4 %
> 20–28	(LAT&WHO,UAT>	51.7 %
> 28–35	(UAT,35>	4.6 %
> 35–40	(35,LV>	0.8 %
> 40–45	> LV	0.4 %
> 45		0.05 %



Obr. IV.1.2 Pole roční průměrné koncentrace PM₁₀, 2014

PM₁₀

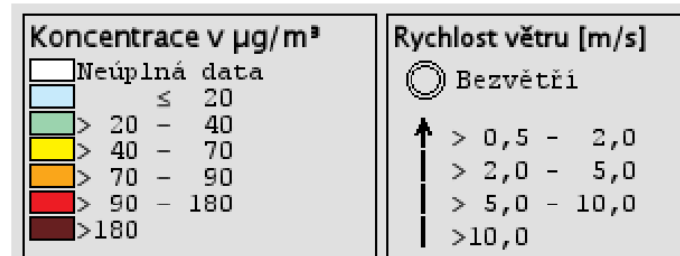
ČR
Rok 2021



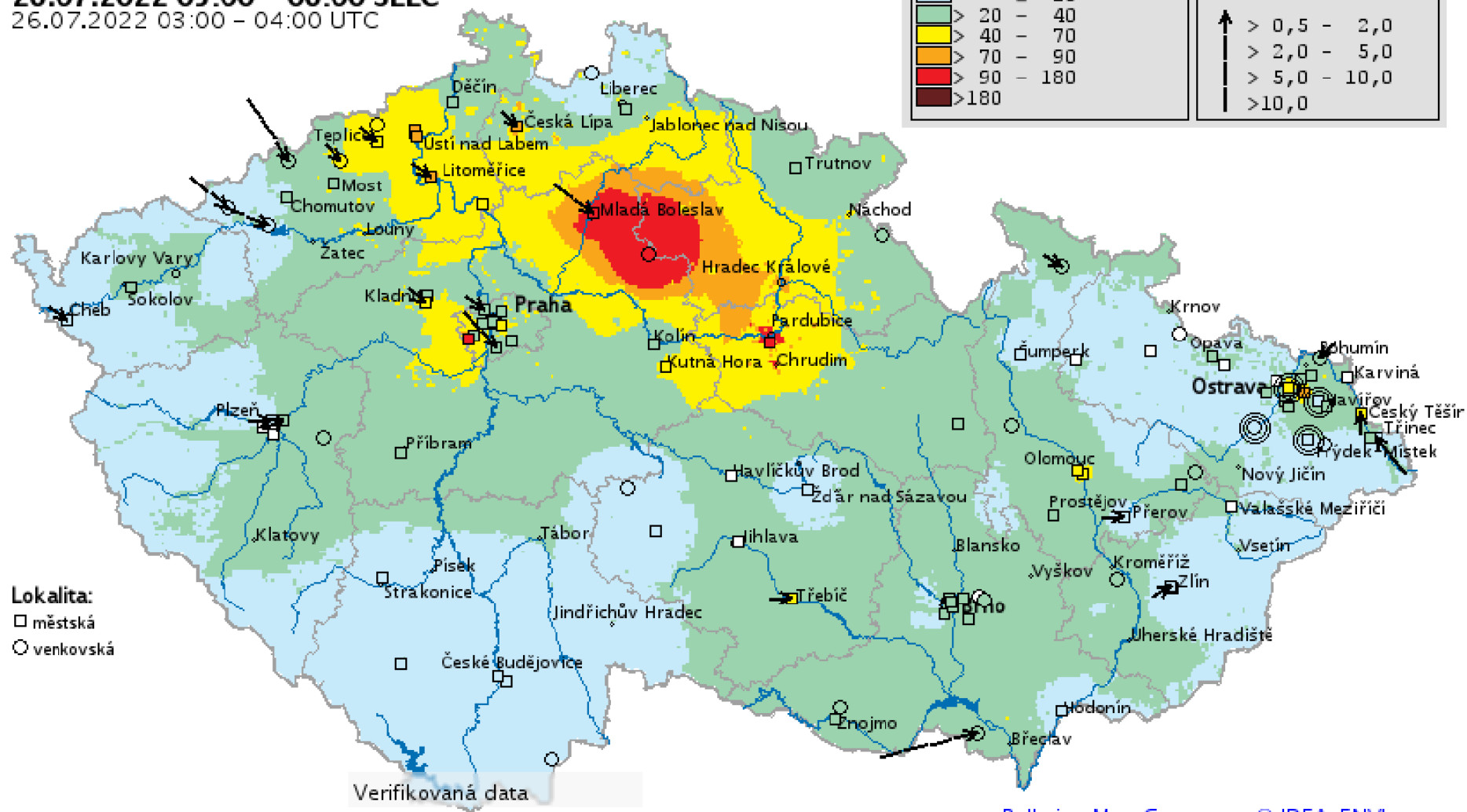
PM₁₀

PM₁₀ – částice PM10

26.07.2022 05:00 – 06:00 SELČ
26.07.2022 03:00 – 04:00 UTC



ČR
Požár
České Švýcarsko



Pollution Map Generator, © IDEA-ENVI s.r.o.

PM₁₀ – stanovení

vzduch – prosávání přes filtrační papír (zachycení částic aerosolu)

- gravimetricky

respirovatelný prach – odběrová hlavice s cyklonem (separuje hrubší frakci prachových částic)

- separace hrubších frakcí prachových částic
- malé částice unášeny na filtr

ČSN norma 83 5611 Ochrana ovzduší: Měření imisí polétavého prachu gravitometrickou metodou

ČSN EN 481:1994 Ovzduší na pracovišti. Vymezení velikostních frakcí pro měření polétavého prachu

ČSN EN 482:1996 Ovzduší na pracovišti. Všeobecné požadavky na postupy měření chemických látek



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Použitá literatura

Oxid siřičitý [online], [cit. 22. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_si%C5%99i%C4%8Dit%C3%BD

Oxid sírový [online], [cit. 22. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_s%C3%ADrov%C3%BD

Oxid uhličitý [online], [cit. 23. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW [Oxid uhličitý – Wikipedie \(wikipedia.org\)](https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_uhli%C4%8Dit%C3%BD)

Pevné částice [online], [cit. 27. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW https://cs.wikipedia.org/wiki/Pevn%C3%A9_%C4%8D%C3%A1stice

Ozon [online], [cit. 27. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW <https://cs.wikipedia.org/wiki/Ozon>

Oxid dusnatý [online], [cit. 27. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_dusnat%C3%BD

Oxid dusný [online], [cit. 27. 2. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_dusn%C3%BD



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Analýza životního prostředí

prof. Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D.

Ing. Tomáš Šopík, Ph.D.

ADAPT UTB: Adaptabilní, Digitální, Agilní, Progresivní, Transformace UTB ve Zlíně,
reg. č.

NPO_UTB_MSMT-16585/2022



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Osnova

1. Principy analýz ŽP
2. Legislativní ukotvení environmentálních analýz
3. Postupy sběru a úpravy vzorků
4. Chemické výpočty a jejich aplikace pro praxi
5. Metody stanovení základních fyzikálních charakteristik
6. Metody stanovení základních chemických charakteristik
7. Vybrané aspekty spektroskopických metod pro environmentální analýzu
8. Principy stanovení organických polutantů v environmentu
9. Principy stanovení anorganických polutantů v environmentu
10. **Biotransformace polutantů v environmentu**
11. Metody odstraňování a stabilizace odpadů v kontextu environmentálních analýz
12. Mikrobiologické analýzy
13. In vivo environmentální analýzy



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Doporučená literatura

- Tichý, Miloň. Toxikologie pro chemiky. Univerzita Karlova v Praze – Nakladatelství Karolinum, 2003. ISBN 80-246-0566-X



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Biotransformace polutantů v environmentu

Biotransformace

- přeměna chemikálií v organismu biochemickými mechanismy
- metabolismus – všechny osudy chemikálií v organismu

Cizorodé chemikálie (xenobiotika, z řeckého xenox – cizí).

- vstřebávány organismem
- často podléhají biotransformaci
- jen výjimečně se vylučují v nezměněné formě

Biotransformace – xenobiotikum

- pomocí enzymů
- meziprodukty reaktivní sloučeniny – potenciálně toxické
- změna chemické struktury – změna vlastností
- hydrofilnější – rychlejší vylučování
- produkty – snížení až vymizení / objevení / zvýšení toxicity

Biotransformace – dělení

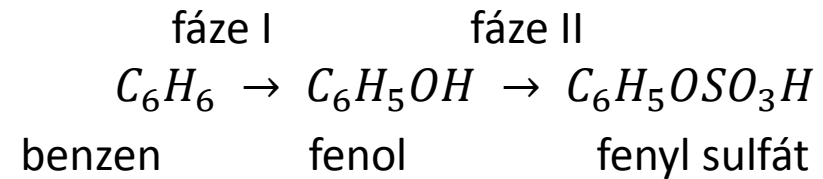
Reakce I fáze (nesyntetická) – inkorporace polární skupiny do původního substrátu

- oxidace, redukce, hydrolysa, hydratace

Reakce II fáze (syntetická) – konjugace molekul obsahující polární skupinu se sloučeninami, které jsou tělu vlastní

- s kyselinou glukuronovou na glukosiduronáty
- s glutathionem na merkapturáty
- s kyselinou sírovou na sulfáty
- s glycinem, methylace, acetylace

Biotransformace – příklad



Produkty II fáze

- polárnější
- méně toxické než metabolity I fáze a matečné sloučeniny
- lepší vylučování z organismu

Biotransformace – I fáze (nesyntetická)

- reakce oxidační, v menší míře reakce redukční a hydrolytické
- změny v molekule transformované látky
- vznik funkčních skupin umožňujících následné zvýšení hydrofilnosti v II fázi

Biologická aktivita xenobiotika

- sníží – většina případů
- zvýší (např. enalapril → enalaprilát, kodein → morfin)
- nezměnění (diazepam → nordiazepam).

Vznik toxických metabolitů (např. metabolity halotanu, paracetamolu, cyklofosfamidu).

Biotransformace – I fáze (nesyntetická)

- oxidační systém rodiny cytochromu P450
 - značí se CYP (rodina)(podrodina)(izoenzym), např. CYP 3A4; popisuje se 17 rodin
 - většina léčiv je metabolizována systémy CYP 3A4 a CYP 2D6
- mikrozomální oxidační systém
- mitochondriální aminooxidázy
- cytoplazmatická alkohol- a aldehyddehydrogenáza
- xantinoxidáza
- peroxidázy
- reduktázy (endoplazmatické retikulum i cytoplazma)
- hydrolázy (např. plazmatické esterázy)

Biotransformace – I fáze (nesyntetická)

Hemoproteiny

- nejdůležitější enzymy katalyzující reakce 1. fáze
- charakteristické maximum při 450 nm

Cytochrom P450

- smíšený enzymový systém oxidázový
- odpovídá za oxidaci asi 75 % léčiv
- lokalizován na membránách endoplazmatického retikula, mitochondrií či jádra, tj., na membránách mikrozomů – mikrozomální enzymy

Biotransformace – I fáze (nesyntetická)

P450	Převažující lokalizace	Příklady substrátů
CYP1A2	játra	kofein, theofylin, paracetamol
CYP2C9	játra	ibuprofen, warfarin
CYP2C19	játra	diazepam
CYP2D6	játra, mozek, plíce	kodein, tricyklická antidepresiva
CYP2E1	játra, plíce, CNS, srdce, kostní dřeň	alkohol
CYP3A4	játra, GI, ledviny, plíce, CNS, lymfocyty	erythromycin, nifedipin

Biotransformace – II fáze (syntetická)

- vznik zpravidla neaktivní hydrofilní sloučeniny
- připojení hydrofilní funkční skupiny k původní látce
- snadnější vyloučení z organismu

Biotransformace – II fáze (syntetická)

Konjugace metabolitů s endogenními substráty.

endogenní substráty:

- glycin, glutathion, kyselina glukuronová, kyselina octová, kyselina sírová

konjugační enzymy:

1. glukuronidace – glukuronosyltransferáza (glukuronyltransferáza) – enzym lokalizován v ER v blízkosti systému cytochromu P450
2. sulfatace – sulfotransferáza
3. glutathion-S-transferáza
4. N-acetyltransferáza (cytozolový enzym v různých tkáních)
5. methyltransferázy – přenos methylu z S-adenosylmethioninu na vhodný substrát

Biotransformace – II fáze (syntetická)

Metanol – toxické metabolity (formaldehyd, kyselina mravenčí)

Etanol – oxidován podobně jako metanol, metabolity méně toxické (acetaldehyd, kyselina octová)

Benzen – oxigenace (epoxid), přesmyk (fenol), konjugace (glukosiduronát a sulfát)

Toulen – oxidace (kys. benzoová), konjugace (kys. hippurová)

Ionty kovů – oxidačně-redukční reakce ($\text{Cr}^{\text{VI}} - \text{Cr}^{\text{III}}$, $\text{As}^{\text{V}} - \text{As}^{\text{III}}$), methylace (Hg^{II} – dimethylrtuť)

Mikroplasty – úvod

Obecné označení, užívané pro různorodé úlomky plastů o velikosti od 100 nm až po 5 mm.

- výskyt ve vodě, v půdě i ve vzduchu jako součást jejich znečištění
- směs vláken, kuliček či zlomků nepravidelného tvaru
- část je záměrně v takové podobě vyráběna (primární mikroplasty)
- většina vzniká postupným nalámáním, fragmentací větších kusů plastů (sekundární mikroplasty)
- hromadění v oceánech (často na dně)

Mikroplasty – výrobky

- hnojiva
- přípravky na ochranu rostlin
- kosmetické přípravky
- detergenty používané v domácnosti a průmyslu
- čisticí prostředky
- barvy a výrobky používané v ropném a plynárenském průmyslu
- měkký výplňový materiál sportovních hřišť s umělým trávnikem

Mikroplasty – funkce ve výrobcích

- abraziva (exfoliační nebo lešticí látky známé jako mikročástice v kosmetických přípravcích)
- regulují hustotu, vzhled a stabilitu výrobku
- třpytky nebo jsou součástí líčidel

Celkově se odhaduje, že se v EU každý rok použije okolo 145 000 tun mikroplastů.

Mikroplasty – členění

Primární mikroplasty

- nátěrové barvy
- kosmetika (zubní pasty, mýdla, šampony, čisticí mléka atd.)
- abrazivum či pro zlepšení viskozity či vzhledu

Sekundární mikroplasty

- mechanický otěr pneumatik
- opotřebování plastových tkanin

Mikroplasty – obavy

Expozice mikroplastům v laboratorních studiích souvisí s řadou negativních (eko)toxických a fyzikálních vlivů na živé organismy.

- v životním prostředí biologicky nerozkládají
- zjištěny v mořských, sladkovodních a suchozemských ekosystémech
- v potravinách a pitné vodě
- hromadí se ve zvířatech, včetně ryb a plodů moře → konzumují se jako potraviny

Mikroplasty – obavy

EU - vnitrostátní zákaz záměrného používání mikroplastů ve spotřebních výrobcích

- mikročástice v kosmetických přípravcích, které se po použití oplachují a v nichž se mikroplasty používají jako abrazivní a lešticí prostředky

hřiště s umělým trávnikem

- granulovaný výplňový materiál - uvolňuje až 16 000 tun mikroplastů

evropské povrchové vody

- nezáměrně vytvořené mikroplasty - přibližně 176 000 tun ročně

Mikroplasty – znečištění a regulace ve světě

Sedimenty na dně oceánů ukazují, že míra usazování se zdvojnásobuje přibližně každých 15 let (podobně jako výroba plastů) již od poloviny 20. století.

- mikroplasty v rybách

USA - zákaz používání plastových mikrokuliček

UK - od roku 2018 platí zákon, zakazující prodej kosmetických přípravků, obsahujících mikroplasty

- Temže v Londýně obsahuje přes 80 mikroplastů na litr

EU – od roku 2019 byl navržen zákaz přidávaných mikroplastů i pro EU

- průměrná koncentrace mikroplastů v povrchové vodě v ČR necelé 4 částice na litr

Mikroplasty – znečištění

- jedna dávka zubní pasty (1,6 gramu) obsahuje 4000 plastových částic
- přes 80 % kohoutkové vody ve světě kontaminováno mikročásticemi plastů
- balená voda (USA) - zkonsumuje se o 90 000 mikroplastických částic více než z kohoutové vody
- čistírny odpadních vod jsou schopny zadržet až 99,9 % mikroplastů

Mikroplasty – znečištění

- plastové nádoby pro kojence uvolňují mikroplasty (více s teplotou)
- plastový čajový sáček uvolňuje ještě více mikroplastů
- přítomné v mořských plodech, rybách
- mikroplasty menší než mikrometr efektivně kumulují i plodiny

Mikroplasty – znečištění

Mikroplasty v ovzduší

- Londýn: 1m² dopadlo v průběhu 24 hodin 575–1008 mikroplastových částic
- Arktida: sníh

Vdechování mikroplastů (studie)

- zánětlivé reakce, dušnost, kašel
- v případě dlouhodobě vysoké expozice mohou způsobit až zjizvení plic

Mikroplasty v lidské krvi

- z potravy se dostávají do mozku
- mohou působit neurotoxicky

Mikroplasty – stanovení

Izolace mikroplastů může být provedena různými fyzikálními, chemickými a biologickými metodami.

Charakterizaci mikroplastů lze provést pomocí technik, jako je SEM-EDS, FTIR, NIR, Ramanova a NMR spektroskopie.

K nalezení koncentrací mikroplastů lze použít NMR spektroskopii.

Mikroplasty – stanovení

Počáteční zpracování mikroplastů

proséváním nebo vizuální třídění

- pohodlná a nenákladná metoda pro odstranění rostlinné hmoty, písku, šterku a organické hmoty a separace mikroplastů
- nedochází k žádnému zkreslení, protože se nepřidávají žádné chemikálie
- provádí se ručně pouhým okem a velkou akvizicí a trpělivostí
- při hustotní separaci se mikroplasty odstraňují na základě hustoty plastových částic, přičemž přidáním soli se hustota zvyšuje, což umožňuje flotaci lehkého plastu

- prosévání se provádí pomocí síta s jednou velikostí ok
 - velikosti pórů 5 mm, 1 mm, 335 μm , 330 μm , 80 μm , 0,2 μm

- filtrace se obvykle provádí pomocí nálevky, filtrační membrány a systému vakuové pumpy
 - velikost pórů: 0,7 μm , 0,22 μm , 5 μm , 10 μm , 11 μm

Mikroplasty – stanovení

Počáteční zpracování mikroplastů

hustotní separace

- používá se k oddělení mikroplastů od sedimentů nebo jiných anorganických látek
- hustota plastu ($0,8\text{--}1,6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
- hustota sedimentu ($2,7\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
- v nasyceném solném roztoku se opatrně promíchá sediment po určité době se oddělí supernatant obsahující mikroplasty a zbývající roztok se dále filtruje
- roztoky s hustotou $>1,4\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ jsou určeny k oddělení mikroplastů od sedimentu
- hustota mikroplastu je ovlivněna koncentrací aditiv, typem polymeru a dokonce i adsorbovanými látkami a organismy
- při této technice se nasycený roztok solí nebo sůl o vysoké koncentraci smísí se vzorkem ve vhodném objemovém poměru, důkladně se promíchá a nechá se separovat na základě hustoty po pevně stanovený časový interval

Mikroplasty – stanovení

Identifikace a detekce mikroplastů

- Potvrzení, že separovaná částice je mikroplast nebo falešný mikroplast.
- SEM-EDS - výkonný mikroskop
 - poskytuje informace o povrchu mikroplastů a přísadách na něm přítomných
- FTIR a Ramanova spektroskopie
 - nejlepší technikou pro chemickou charakterizaci
 - technika je přesná, nepoškozuje vzorek a spektra vznikají při interakci molekuly se světlem
 - FTIR analýza je možná pro částice do 20 μm , zatímco Ramanova je použitelná pro částice do 1 μm
- V poslední době se pro identifikaci mikroplastů používá také NIR a NMR spektroskopie.
 - NIR není nutná předúprava a dokáže detekovat až 1 mm velikosti ve vzorku prostředí
 - NMR analýza poskytuje množství mikroplastů přítomných ve vzorku



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Použitá literatura

Tichý, Miloň. Toxikologie pro chemiky. Univerzita Karlova v Praze – Nakladatelství Karolinum, 2003. ISBN 80-246-0566-X
Biotransformace [online], [cit. 28. 2. 2023], Wikiskripta, Dostupné z WWW <https://www.wikiskripta.eu/w/Biotransformace>
Mikroplasty [online], [cit. 1. 3. 2023], Wikipedie, Dostupné z WWW [Mikroplasty – Wikipedie \(wikipedia.org\)](https://www.wikipedia.org/wiki/Mikroplasty)
Mikroplasty [online], [cit. 1. 3. 2023], Dostupné z WWW [Mikroplasty - ECHA \(europa.eu\)](https://echa.europa.eu/microplastics)



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Analýza životního prostředí

prof. Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D.

Ing. Tomáš Šopík, Ph.D.

ADAPT UTB: Adaptabilní, Digitální, Agilní, Progresivní, Transformace UTB ve Zlíně,
reg. č.

NPO_UTB_MSMT-16585/2022



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Osnova

1. Principy analýz ŽP
2. Legislativní ukotvení environmentálních analýz
3. Postupy sběru a úpravy vzorků
4. Chemické výpočty a jejich aplikace pro praxi
5. Metody stanovení základních fyzikálních charakteristik
6. Metody stanovení základních chemických charakteristik
7. Vybrané aspekty spektroskopických metod pro environmentální analýzu
8. Principy stanovení organických polutantů v environmentu
9. Principy stanovení anorganických polutantů v environmentu
10. Biotransformace polutantů v environmentu
11. **Metody odstraňování a stabilizace odpadů v kontextu environmentálních analýz**
12. Mikrobiologické analýzy
13. In vivo environmentální analýzy



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Doporučená literatura

- Zdeněk Kafka a Josef Vošický. Chemická stabilizace nebezpečných složek v průmyslových odpadech. 1998. Chem. Listy 92, 789 – 793



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Metody odstraňování a stabilizace odpadů v kontextu environmentálních analýz

Nakládání s odpady

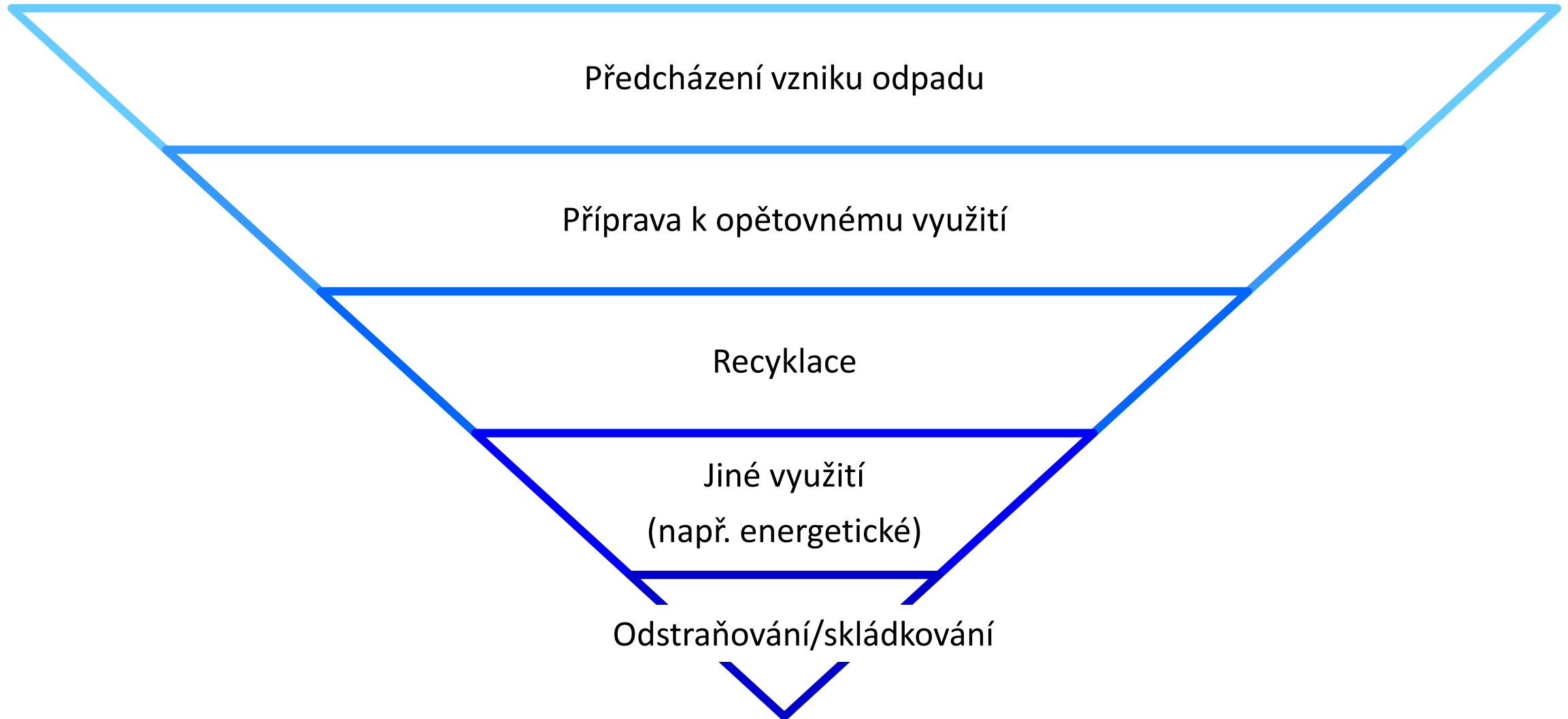
Zákon č. 541/2020 Sb., odpadech, účinný od 1. 1. 2021.

- zákon stanovuje práva a povinnosti osobám v oblasti odpadového hospodářství a prosazuje základní principy oběhového hospodářství, ochrany životního prostředí a zdraví lidí při nakládání s odpady

Zákon č. 542/2020 Sb., o výrobcích s ukončenou životností, účinný od 1. 1. 2021

Zákon č. 477/2001 Sb., o obalech, účinný od 1. 1. 2002

Nakládání s odpady (správné)



Odpady v ČR (2021)

Vyprodukováno 39,9 mil. tun všech odpadů.

- 1,6 mil. tun nebezpečné odpady
- 38,3 mil. tun ostatní odpady
- na jednoho obyvatele ČR připadá 3 799 kg/obyv. všech odpadů (156 kg nebezpečných/obyv. a 3 643 kg ostatních/obyv.)

Odpady převážně využívány.

- z 39,9 mil. tun všech odpadů bylo 87 % využito
- z toho 84 % materiálově a 3 % energeticky
- na skládkách skončilo až 10 % všech odpadů

Odpady v ČR (2021)

Komunální odpady

- 5,9 mil. Tun
- na jednoho občana ČR 562 kg/obyv.
- podíl komunálních odpadů na celkové produkci odpadů 14,8 %

V roce 2021 bylo využito 50 % vyprodukovaných komunálních odpadů.

- z toho 38 % materiálově a 12 % energeticky
- na skládkách bylo uloženo 48 % komunálních odpadů

Odstraňování odpadů v ČR

- ukládání v úrovni nebo pod úrovní terénu (skládání)
- úprava půdními procesy (např. biologický rozklad kapalných odpadů či kalů v půdě)
- hlubinná injektáž (např. injektáž čerpatelných kapalných odpadů do vrtů)
- ukládání do povrchových nádrží (např. vypouštění kapalných odpadů nebo kalů do prohlubní)

Odstraňování odpadů v ČR

- ukládání do speciálně technicky provedených skládek
 - např. ukládání do oddělených, utěsněných, zavřených prostor izolovaných navzájem i od okolního prostředí, apod.
- fyzikálně-chemická úprava
 - např. odpařování, sušení, kalcinace
- spalování
- konečné či trvalé uložení
 - např. ukládání v kontejnerech do dolů

Odstraňování odpadů v ČR – spalování

Řízené exotermické slučování hořlavých složek odpadů s kyslíkem za stechiometrických nebo nadstechiometrických podmínek.

- za vysokých teplot
- v zařízení určeném pro účinné a dokonalé spalování

Dokonalé spalování zahrnuje:

- konverzi veškerého uhlíku na oxid uhličitý (CO_2),
- vodíku na vodu (H_2O),
- síry na oxid siřičitý (SO_2).

vznik dalších produktů:

- popel, spaliny a uvolněná tepelná energie

Odstraňování odpadů v ČR – spalování

Výhody spalování odpadů

- snížení jejich objemu na 10 až 15 % původního objemu
- snížení jejich hmotnosti na 20 až 40 % původní hmotnosti
- destrukce toxických chemických látek v odpadu obsažených
- destrukce patogenů
- sterilita zbytků po spalování
- využití energie v odpadu obsažené

Odstraňování odpadů v ČR – spalování

Nevýhody spalování odpadů

- produkce emisí plyných (NO_x , CO , SO_2 , SO_3 , HCl , HF)
- tuhých (popílek) škodlivin
- náklady na vybudování účinného systému čištění spalin
- vysoké investiční náklady na výstavbu spaloven
- vysoké náklady na provoz zařízení
- problémy s využitím vyrobeného tepla

Solidifikace odpadu

Obecné označení přeměny sypkého nebo kapalného odpadu na pevný materiál.

- charakteristické zmenšení povrchu odpadu
- obsah nebezpečných látek se nesníží
- vytvoření bariéry mezi částicemi odpadu a prostředím
- kontaminanty se chemicky vážou na matici tvořenou anorganickou nebo organickou inertní látkou

Proces, kdy se ze stabilizovaných odpadů tvoří pevný monolitický blok s minimální vyluhovatelností a mechanickými vlastnostmi zajišťujícími dobrou manipulovatelnost a mechanickou únosnost pro uložení ve více vrstvách.

V odborné literatuře termín „stabilization/solidification“ označovaný někdy jako technologie S/S.

Solidifikace odpadu

Fixace

- malé částičky odpadu reagují se složkami solidifikačního média chemicky nebo s nimi vytvářejí směsi
- v odborné literatuře se za solidifikaci vždy považuje solidifikace s chemickou fixací (SCF)

Enkapsulace

- složky odpadu nejsou schopny vytvářet sloučeniny nebo se mísit se solidifikujícím médiem
- médium obaluje částičky odpadu a tím je izoluje od životního prostředí

Solidifikační technologie

- slouží k imobilizaci tzv. konečných odpadů (po recyklaci, tepelné nebo chemické úpravě)
- zpravidla po značné redukci jejich objemu

V ČR vyvinuty tři základní druhy technologií:

- cementace - založena na fixaci odpadů do silikátové matrice a je vhodná pro anorganické odpady
- bitumenace - lze po předchozím odvodnění fixovat jak anorganické, tak i organické odpady, pokud odolávají teplotě roztaveného bitumenu
- vitifikace - odpad vytaví se sklotvornými látkami, např. s odpadovým sklem a vzniklá frita se dá využít např. ve stavebnictví

Solidifikační technologie – pojiva

Anorganická pojiva – hydraulická

- hydraulická pojiva, která po smíchání s vodou samovolně tuhnou na vzduchu i pod vodou
- portlandský a struskoportlandský cement, struskový cement a speciální rychlovazný cement
- levný proces oproti spalování
- nevýhody: citlivost na přítomnost nečistot ve vysoké koncentraci, poréznost vzniklých produktů a nárůst objemu odpadu v důsledku přídavku pojiva

Vznik pevné matrice - hydratace hlavních krystalických složek portlandského cementu (dikalcium- a trikalciumpřemičitanů).

- po kontaktu s vodou: tuhnutí, zvýšení pH, zmenšení měrného povrchu

Solidifikační technologie – pojiva

Anorganická pojiva – nehydraulická

- tuhnou pouze na vzduchu
- jemné bílé vápno, bílý vápenný hydrát
- hydroxid vápenatý, přítomný ve vznikající tuhé látce po homogenizaci odpadu s uvedeným materiálem, je působením oxidu uhličitého převeden na nerozpustný uhličitan vápenatý

Solidifikační technologie – pojiva

Puzzolanová pojiva

- vysoký obsah sklotvorného materiálu (oxid křemičitý, někdy ve směsi s oxidem hlinitým)
- netuhnou samovolně (přídavkem dalších látek, např. cement nebo sádra)
- tvoří tuhnoucí vápenaté hydrokřemičitany a hydrohlinitokřemičitany

Solidifikační technologie – pojiva

Organická pojiva

- omezeny na speciální typy odpadů, které se obtížně chemicky zneškodňují
- solidifikaci radioaktivních odpadů
- bitumenové (asfaltové) živice, kamenouhelné dehty, polyestery, polyolefiny, epoxidy a některé termoplasty

Výhody

- možnost chemické fixace
- nízký stupeň permeability
- vysoká hydrolytická stabilita
- odolnost vůči biodegradaci
- změnám teploty a počasí
- necitlivost ke změnám pH
- vynikající mechanické a strukturní vlastnosti vzniklého produktu

Solidifikační technologie – pojiva

Kombinace anorganických a organických pojiv

- polyuretan s cementem
- polymerní gely s křemičitany, vápnem a cementem
- křemelina s cementem a polystyrenem

Solidifikační technologie – cement + aditiva

- zlepšení vlastností vznikajících produktů
- bentonit s obsahem sodíku (adsorpce organických kontaminantů a těžkých kovů)
- křemičitý prach (zvyšuje pevnost v tlaku vzniklého solidifikátu, snižuje propustnost)
- hydroxid hlinitý
- popílek nebo kal + oxid, síran nebo uhličitan vápenatý (vody ze zpracování uranových rud)

Vyluhovatelnost je pak mnohem nižší než při použití samotného portlandského cementu.

- v případě těžkých kovů až o 70 %

Solidifikační technologie – praktické využití

Portlandský cement ve směsi s popílkem

- solidifikace zemin znečištěných sloučeninami Ba a Cd, chlorované uhlovodíky nebo aromáty
- různé typy kalů z elektráren, koželužen a keramických závodů

Popel s obsahem oxidu, siřičitanu a síranu vápenatého a popílek s vodou

- kovy v nízkých koncentracích (As, Be, Cr, Pb, Zn)

Solidifikační technologie – praktické využití

Cement + fosforečnan vápenatý

- půdy obsahující Pb

Cement + vápno + vysokopeční struska

- průmyslové odpady s vysokým obsahem As

Solidifikační technologie – praktické využití

odpady s obsahem těžkých kovů

- hydraulické maltoviny (cement) a roztoky alkalických křemičitanů (vodní sklo)
- přísady: popílek, struska, vápno, sádra a různé sorbenty
- solidifikace galvanických kalů, olovnatého neutralizačního kalu a rafinačního kalu z výroby chloridu zinečnatého

Solidifikační technologie – testy účinnosti

- charakterizace upraveného odpadu
- předpovídání chování při následném skládkování, případně jiném využití

Zkoušky pevnosti

- zjišťuje se, jak bude solidifikát snášet mechanické namáhání způsobené přetížením nebo zemními pracemi v místě uložení

Test trvanlivosti

- hodnotí schopnost materiálu vydržet střídání vnějších vlivů, jako je mráz a tání nebo vlhnutí a vysychání

Propustnost vody

- hodnota pro odpady ukládané pod zem ($< \text{než } 10^{-5} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$), solidifikát ($10^{-4} - 10^{-8} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$)

Solidifikační technologie – testy účinnosti

Vyluhovací zkoušky

- testy založené na extrakčních procesech
- určují „schopnost“ solidifikovaných odpadů uvolňovat kontaminanty do prostředí
- provedení:
 - vystavení odpadu působení loužicího média a po zvoleném časovém intervalu následné určení obsahu kontaminantů v tomto médiu
 - typ použitého loužicího média, počet extrakčních cyklů a doba loužení se liší podle zvolené metody:
 - jednorázové, statické, dynamické a modifikované

Solidifikační technologie – testy účinnosti

Vyluhovací zkoušky – jednorázový vyluhovací test

- vzorky podrobeny jednomu extrakčnímu cyklu a vzájemně se od sebe liší dobou jeho trvání a použitým loužicím médiem
- destilovaná, resp. deionizovaná voda, roztok kyseliny octové a vodné roztoky směsi kyselin sírové a dusičné (simulují působení kyselého deště)
- testy mohou být aplikovány jak na původní, tak na upravený odpad

Výsledky jednotlivých testů mohou být značně odlišné a to především díky rozdílným hodnotám pH, které se používají pro stanovení.

Solidifikační technologie – testy účinnosti

Vyluhovací zkoušky – statický vyluhovací test

- vzorky solidifikátu ponořeny do loužicího média
- odběry se provádějí ve stanovených časových intervalech
 - zpravidla několikrát během jednoho roku a pokračuje se v dvanáctiměsíčních intervalech
- pro odpad trvale vystaven kontaktu s podzemní vodou
- odhad dlouhodobé odolnosti materiálu

Solidifikační technologie – testy účinnosti

Vyluhovací zkoušky – dynamický test

- napodobení podmínek, kdy jsou solidifikáty trvale omývány proudící kapalinou
- loužicí roztoky jsou obnovovány v různých časových sekvencích
- původní loužicí roztok je nahrazován stále novým

Vyluhovací zkoušky – modifikovaný test

- sekvenční chemická extrakce (odhad tlumicí kapacity)
 - opakovaná extrakce se vzrůstající kyselostí vyluhovacích roztoků

Solidifikační technologie – testy účinnosti

Nukleární magnetická rezonance (NMR)

- fyzikálně-chemická metoda využívající interakce atomových jader (s nenulovým jaderným spinem, např. ^{13}C) s magnetickým polem
- v naprosté většině případů pracuje se stabilními izotopy chemických prvků (zejména ^1H a ^{13}C)
- určení složení a struktury molekul zkoumané látky i jejich množství
- objasnění vnitřní struktury tuhých solidifikovaných odpadů
- studium fyzikálně chemických dějů
- odpady upravované cementací (ověření stupně polymerace vazeb Si-O)

Solidifikační technologie – testy účinnosti

Elektronové mikroskopie (SEM)

- obdoba světelného mikroskopu, ve kterém jsou fotony nahrazeny elektrony a skleněné čočky elektromagnetickými čočkami
- vyšší rozlišovací schopnost a vyššího efektivní zvětšení (až 1 000 000:1) než světelný mikroskop
- posuzování kvality povrchu solidifikovaných těles

Solidifikační technologie – testy účinnosti

Rentgenová difrakce

- analytická metoda zabývající se studiem interakce krystalických vzorků s rentgenovým zářením
- absolutní struktura molekul (poloha atomů), vazebné délky a úhly v krystalové mřížce
- informace o struktuře látky a její krystalografii

Solidifikační technologie – testy účinnosti

Biologické testy

- posouzení potenciální toxicity solidifikačního pojiva
- zhodnocení biodegradability matrice zpevněného odpadu
- stanovení akutní toxicity výluhů ze solidifikovaných těles
- nahrazují klasické postupy používané v analytické chemii
- lze na jejich základě odhadnout potenciální toxicitu pro životní prostředí

Indikátorovými organismy zástupci druhů žijících ve vodním ekosystému.

Solidifikační technologie – testy účinnosti

- jedna z možností zneškodňování nebezpečných odpadů
- zvýšení bezpečnosti odpadů
- snížení množství odpadů ukládaných na skládky
- omezení nutnosti výstavby nových skládek
- produkt snadno manipulovatelný
- mechanické vlastnosti zajišťující bezpečný převoz a dobrou mechanickou únosnost
- lze uložit ve více vrstvách na běžnějších a tudíž i levnějších skládkách

Solidifikační technologie – přednosti a nevýhody

- značné finanční náklady na budování nových skládek
- pravděpodobnost výskytu závad těsnících prvků skládky
- ovlivnění procesů tuhnutí a tvrdnutí maltovinových pojiv solemi a sloučeninami
- uvolňování škodlivin do okolního prostředí při styku odpadu s vodou v případě rozpadu tělesa skládky

Solidifikační technologie – shrnutí

- nelze považovat za alternativu skládkování
- mezní řešení otázky nakládání s odpady (již byly vyčerpány možnosti jejich využití jako suroviny)
- způsob pro imobilizaci tzv. konečných odpadů zpravidla po značné redukci jejich původního objemu
- umožňuje bezpečnější uložení zbytkových odpadů po jejich zneškodnění tepelnými, biologickými nebo chemickými procesy při sníženém riziku kontaminace vod a půdy škodlivými výluhy
- aplikace tohoto progresivního postupu může výrazně přispět k prodloužení životnosti současných skládek a ke zvýšení ochrany životního prostředí



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Použitá literatura

Zdeněk Kafka a Josef Vošický. Chemická stabilizace nebezpečných složek v průmyslových odpadech. 1998. Chem. Listy 92, 789 – 793

Solidifikace [online], [cit. 3. 3. 2023], Wikipedie, Dostupné z WWW [Solidifikace – Wikipedie \(wikipedia.org\)](https://www.wikipedia.org)

Jaké máme způsoby nakládání s odpady a jaké opravdu využíváme? [online], [cit. 9. 3. 2023], Dostupné z WWW.komunalniekologie.cz

Odpady ČR 2021 [online], [cit. 9. 3. 2023], Dostupné z [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/odpady_podrubrika/\\$FILE/OODP-Produkce_a_nakladani_2021-20221031.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/odpady_podrubrika/$FILE/OODP-Produkce_a_nakladani_2021-20221031.pdf)

Spalování odpadů [online], [cit. 9. 3. 2023], Dostupné z [Spalování odpadů - Odpadový hospodář \(odpady-hospodar.cz\)](https://odpady-hospodar.cz)



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Analýza životního prostředí

prof. Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D.

Ing. Tomáš Šopík, Ph.D.

ADAPT UTB: Adaptabilní, Digitální, Agilní, Progresivní, Transformace UTB ve Zlíně,
reg. č.

NPO_UTB_MSMT-16585/2022



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Osnova

1. Principy analýz ŽP
2. Legislativní ukotvení environmentálních analýz
3. Postupy sběru a úpravy vzorků
4. Chemické výpočty a jejich aplikace pro praxi
5. Metody stanovení základních fyzikálních charakteristik
6. Metody stanovení základních chemických charakteristik
7. Vybrané aspekty spektroskopických metod pro environmentální analýzu
8. Principy stanovení organických polutantů v environmentu
9. Principy stanovení anorganických polutantů v environmentu
10. Biotransformace polutantů v environmentu
11. Metody odstraňování a stabilizace odpadů v kontextu environmentálních analýz
12. **Mikrobiologické analýzy**
13. In vivo environmentální analýzy



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Doporučená literatura

- ISO normy
- literatura doporučená lektorem



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Mikrobiologické analýzy

Mikrobiologie – úvod

Mikrobiologie (z řeckého micron = malý, biologia = studium života)

- věda studující mikroorganismy jako jsou jednobuněčná eukaryota a prokaryota, mikroskopické houby, viry a subvirové patogeny (priony a viroidy)

Řada mikrobiologických podoborů, které se věnují jednotlivým aspektům velmi široké problematiky.

Základní obory:

- bakteriologie - studuje bakterie (někdy také archea)
- virologie - zabývá se studiem virů
- protozoologie - studuje jednobuněčná eukaryota (protista)

Mikrobiologie – úvod

Z hlediska praktické využitelnosti:

- potravinářská mikrobiologie - zabývá se mikrobiálními procesy využívanými ve zpracování potravin
- lékařskou mikrobiologie - zabývá se převážně mikroby, které vyvolávají u člověka nějaké onemocnění (tzv. patogeny)

Mikrobiologové nepracují pouze s jedním organismem, ale s mnoha miliony organismů.

- získávány pěstováním v přísných laboratorních podmínkách (kultivací)
- mikroorganismy jsou pěstovány v živných prostředích v tzv. živné půdě
- složení půdy je pokaždé jiné, vždy závisí na účelu

Mikrobiologie – historie

konec 16. století – sestavení prvního mikroskopu (bratři Jansenové)

Luis Pasteur (1822 – 1895)

- objev mikrobiální příčiny kažení vína (1856)
- kultivace mikroorganismů (tekuté živné roztoky)
- úspěšná imunizace (očkování) ovcí proti slezinné sněti (1881)
- úspěšná imunizace člověka proti vzteklině (1885)



Mikrobiologie – historie

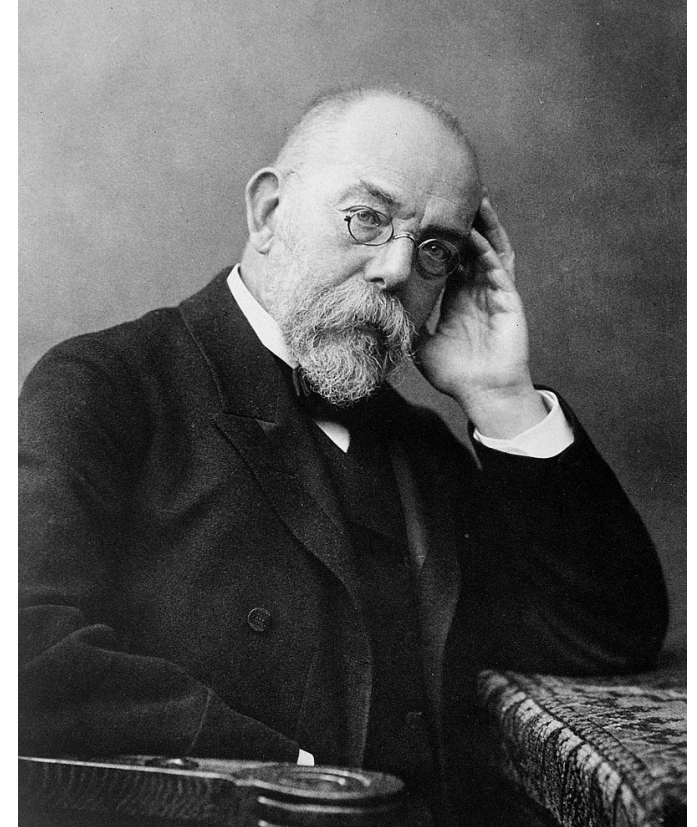
Robert Koch (1834 – 1910)

- kultivace mikroorganismů (pevné živné půdy)
- izolace jednotlivých druhů (např. původce antraxu, TBC, cholery)
- objev bakteriálních spór

1898 – objev prvního viru

1908 – první praktické využití mikrobiálního čištění odpadních vod (UK)

1929 – objev penicilinu (Alexander Fleming)



Mikrobiologie – kultivační půdy

Substráty poskytující vhodné životní podmínky pro růst mikroorganismů.

- lze je využít k průkazu a určení vlastností některých mikroorganismů
- podle skupenství tuhé (pevné) a tekuté (kapalné)

Základní půdy

- bohaté na živiny a růstové faktory (např. bujón)

Obohacené půdy

- kultivace růstově náročnějších bakterií, které potřebují speciální růstové faktory
- + aminokyseliny, vitaminy, cukry apod.

Mikrobiologie – kultivační půdy

Selektivní půdy

- izolace selektivního organismu
- přidání látek (baktericidní účinek)/ ochuzení látek (např. aminokyselina)

Diagnostické půdy

- rozlišení více druhů organismu nacházejících se na jednom médiu
- rozdílné zbarvení jednotlivých kolonií (např. rozdílný metabolismus určité látky, jejíž produkty pak reagují s indikátorem v půdě)

Mikrobiologie – vliv teploty

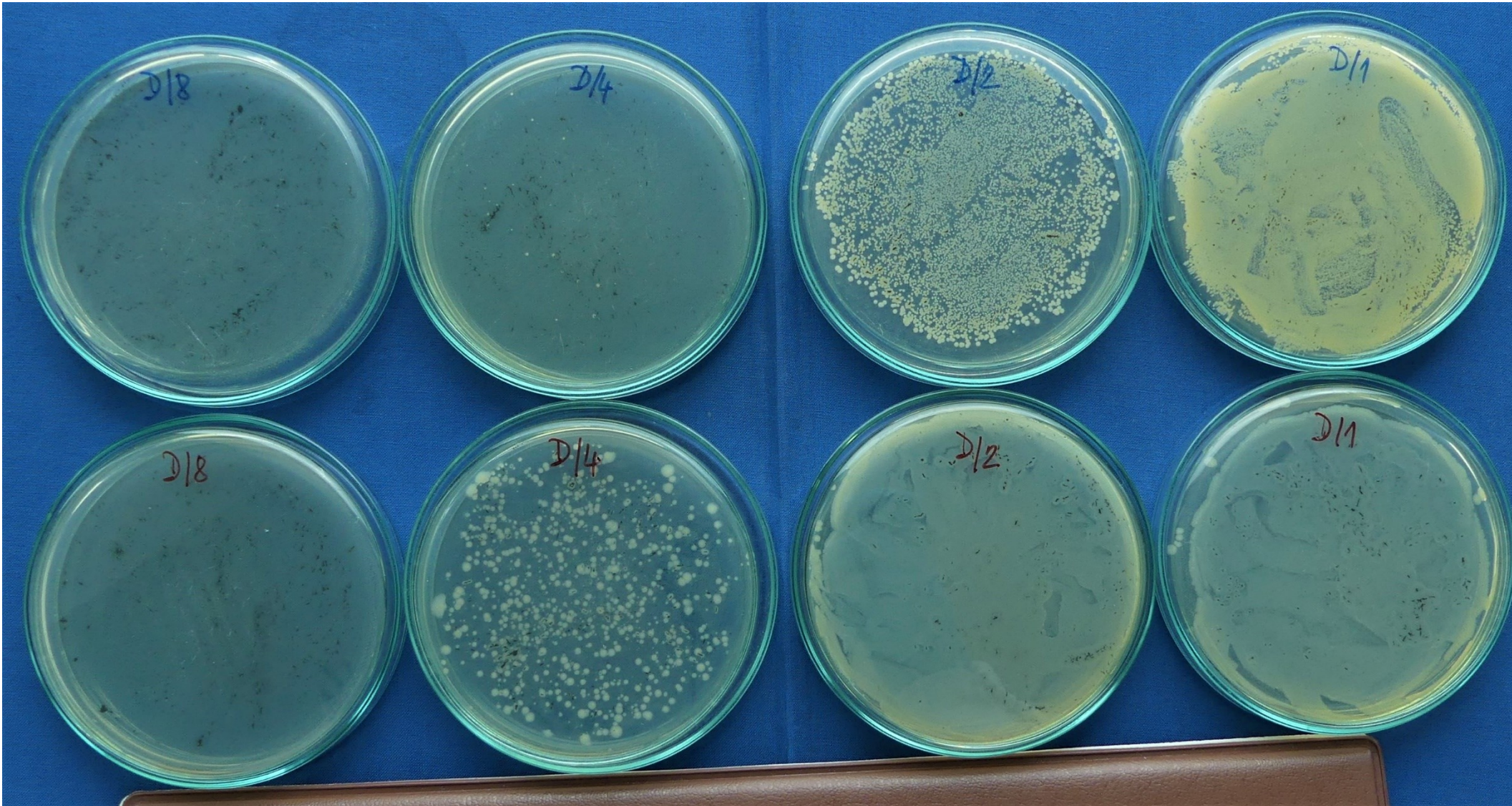
- Psychrofilní – růstové optimum 10 - 20°C
- Mesofilní – růstové optimum 30 - 40°C (35 - 37°C)
- Termofilní – růstové optimum 55 - 60°C
- Hypertermofilní – růstové optimum nad 80°

Mikrobiologické analýzy

Nejčastěji stanovované parametry:

- celkový počet aerobních mikroorganismů
- minimální inhibiční koncentrace (MIC)
- plísně
- kvasinky
- *Escherichia coli*
- *Salmonella*

Příklad kultivace – MIC (Zlatý stafylokok ↑, *Escherichia coli* ↓)

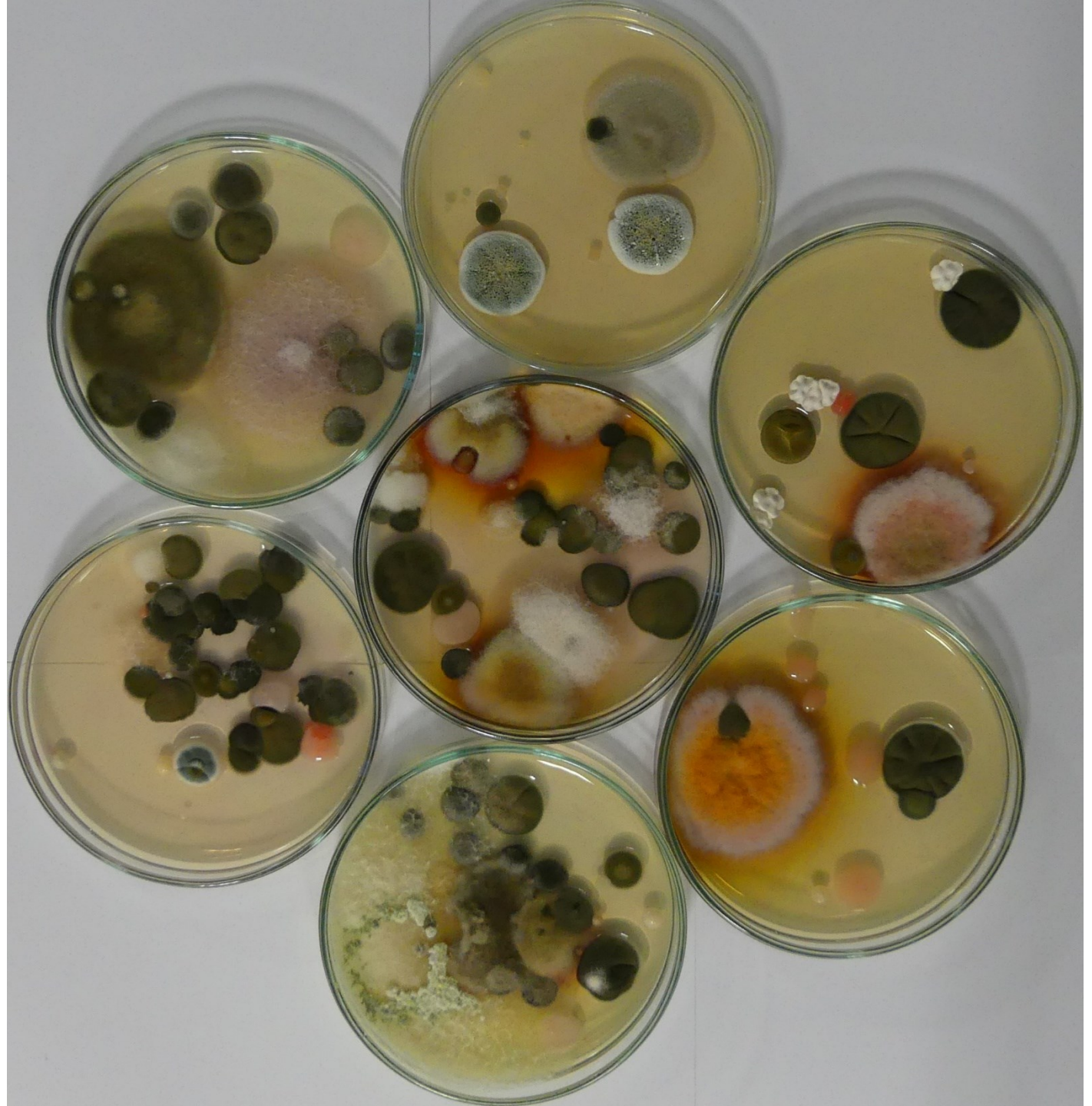


Příklad kultivace

Mikrobiální stěry podlahoviny
s promikrobiální úpravou

Plísně

zdroj: vlastní

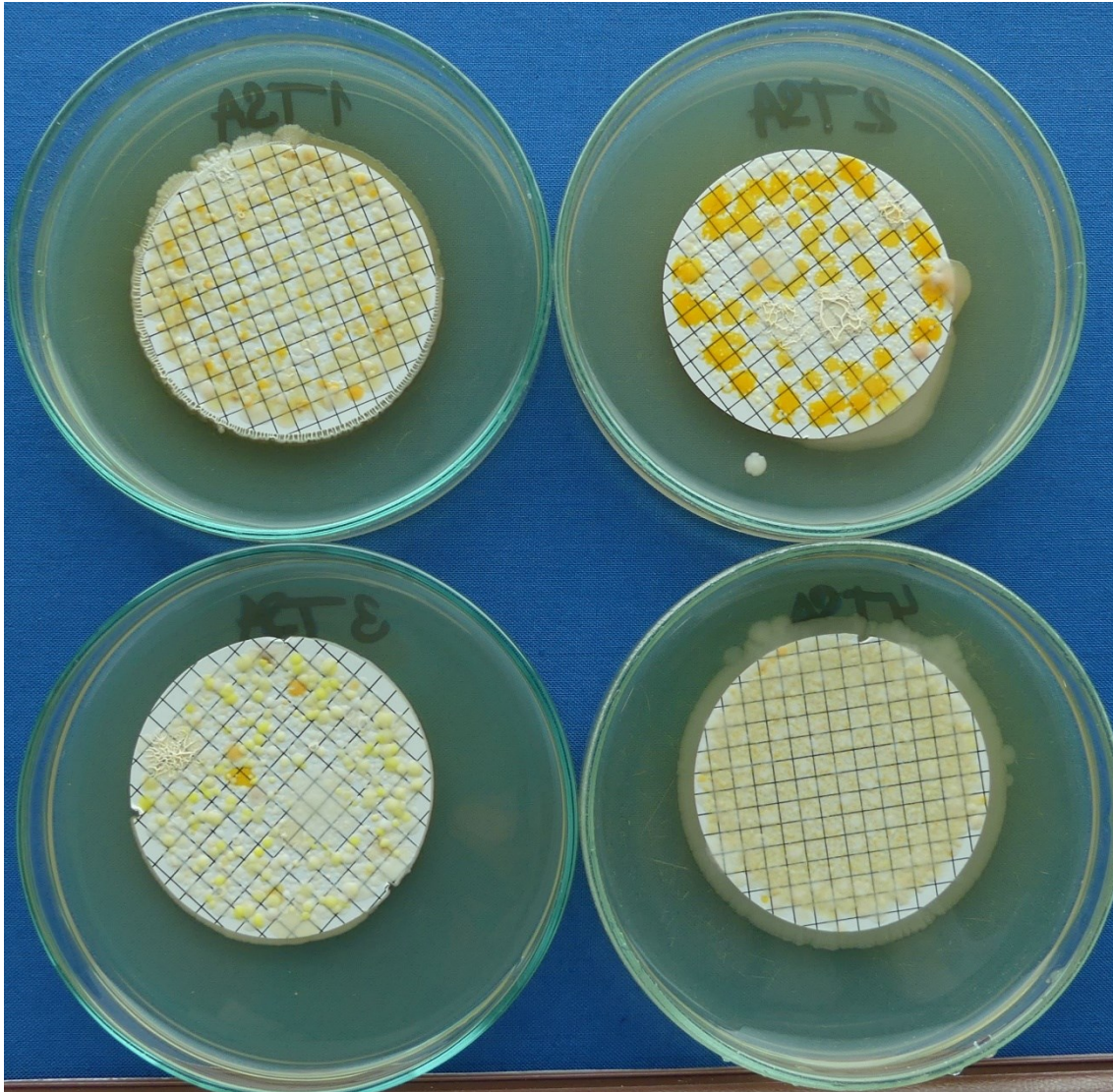


Příklad kultivace – nošení respirátoru po dobu 24 hodin



zdroj: vlastní

Příklad kultivace – celkové počty MO po 24 hodinovém nošení respirátoru ←; plísně →



Příklad kultivace – plísně po 24 hodinovém nošení respirátoru

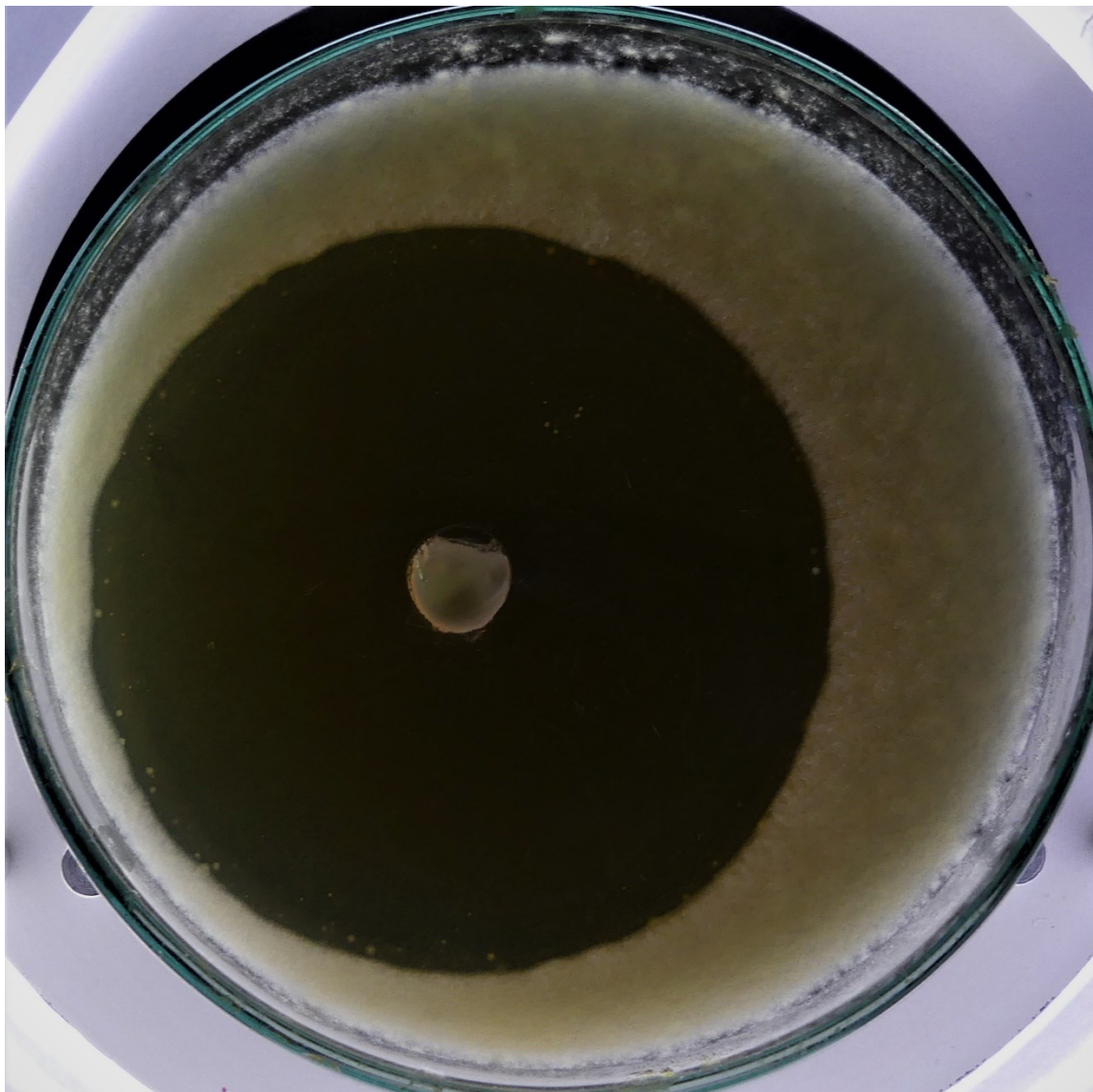


zdroj: vlastní

Příklad kultivace – inhibiční zóna

nátěrový lak (antimikrobní)

zdroj: vlastní



ISO 22196:2011

Tato mezinárodní norma specifikuje metodu hodnocení antibakteriální aktivity na antibakteriálně ošetřených plastech a jiných neporézních površích výrobků (včetně meziproduktů).

- není určena k použití při hodnocení účinků a šíření bakterií na neporézních površích bez antibakteriálních úprav
- stavební materiály jsou z předmětu normy vyloučeny, s výjimkou případů, kdy jsou použity stejným způsobem jako ošetřené předměty
- dále jsou z předmětu normy vyloučeny antibakteriálně ošetřené textilní výrobky, i když povrchy jsou potaženy nebo laminovány
- fotokatalytické materiály a výrobky jsou z předmětu normy také vyloučeny

ISO 20743

Tato mezinárodní norma stanoví kvantitativní metody zkoušení ke zjišťování antibakteriálního účinku antibakteriálně upravených textilních výrobků včetně netkaných textilií.

- platí pro všechny textilní výrobky včetně plošných textilií, výplní, nití a materiálu na oblečení, bytového zařízení a různých výrobků bez ohledu na typ použitého antibakteriálního prostředku (organického, anorganického, přírodního nebo syntetického) nebo na metodu aplikace (zapracování, následná úprava nebo roubování)

ISO 20743

Na základě zamýšleného použití a na prostředí, ve kterém má být textilní výrobek použit, si může uživatel zvolit nejvhodnější z následujících tří metod ke zjištění antibakteriálního účinku:

- I. absorpční metoda (vyhodnocovací metoda, při které je zkušební bakteriální suspenze naočkována přímo na vzorky);
- II. přenosová metoda (vyhodnocovací metoda, při které jsou zkušební bakterie umístěny na agarovou plotnu a přeneseny na vzorky);
- III. otisková metoda (vyhodnocovací metoda, při které jsou zkušební bakterie umístěny na filtr a otisknuty na vzorky).

Minimální inhibiční koncentrace – metoda dle M100-S16 CLSI

MIC je definována jako nejnižší koncentrace substance (v mg/ml) antimikrobního činidla, které zabrání viditelnému růstu mikroorganismů při určité koncentraci.

- důležitý ukazatel z hlediska rezistence mikroorganismů na antimikrobiální látky
- umožňuje sledovat aktivitu nových látek
- považuje se za nejzákladnější míru účinku antimikrobiálního činidla proti organismu

Další analýzy

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK)

Biochemická spotřeba kyslíku (BSK)

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK)

Množství kyslíku potřebné na oxidaci organických látek ve vodě silným oxidačním činidlem.

- hmotnost kyslíku – ekvivalentní spotřebě oxidačního činidla na 1 litr vody ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)
- u všech druhů vod (pitné, odpadní, povrchové)

Oxidace manganistanem draselným (CHSK_{Mn})

Oxidace dichroman draselný (CHSK_{Cr})

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK_{Mn})

Manganometrické stanovení CHSK (stanovení dle Kubela)

- vzorek se zahřívá při teplotě 96–98 °C po dobu 10 minut s roztokem manganistanu draselného v prostředí kyseliny sírové
- část manganistanu se redukuje oxidovatelnými látkami přítomnými ve vzorku
- množství manganistanu se stanoví přidavkem roztoku šťavelanu sodného a následnou titrací jeho přebytku roztokem manganistanu draselného

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK_{Mn})

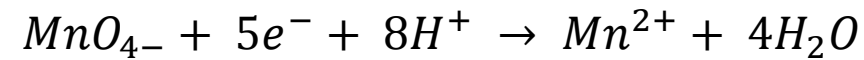
Manganometrické stanovení CHSK (stanovení dle Kubela)

Pokud vzorek obsahuje větší množství chloridů ($> 300 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), způsobujících pozitivní chybu stanovení (oxidace na chlor), je nutné vzorek pro stanovení zředit.

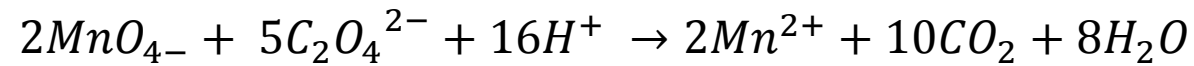
- stanovení vzorků s nízkou koncentrací organických látek
- pitné a podzemní vody
- nepoužívá se pro stanovení v odpadních vodách

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK_{Mn})

Oxidace organických látek ve vzorku vody pomocí manganistanu:



Přídavek kyseliny šťavelové; následná retitrace manganistanem draselným:



Chemická spotřeba kyslíku (CHSK_{Cr})

Stanovení dichromanem draselným (CHSKCr)

- oxidace organických látek ve vzorku dichromanem draselným
-
- silně kyselé prostředí (H_2SO_4)
- var dvě hodiny při teplotě $148\text{ }^\circ\text{C}$
- katalyzátor stříbrné ionty

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK_{Cr})

Stanovení dichromanem draselným (CHSKCr)

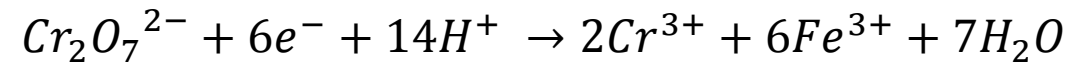
- oxidace organických látek - dichromanové ionty se redukují na ionty chromité
- nespotřebované množství dichromanu (odměrné stanovení/spektrofotometricky)
- pro všechny typy vod
- v ČR se používá zejména pro odpadní vody

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK_{Cr})

Oxidace organických látek ve vzorku vody pomocí dichromanu:



Titrace dichromanu síranem diamono-železnatým:



Biochemická spotřeba kyslíku (BSK)

Množství kyslíku spotřebované organismy při aerobním biochemickém rozkladu organických látek přítomných ve vodě ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$).

- čím vyšší hodnota BSK, tím je voda z hlediska rozpuštěných organických látek znečištěnější
- analýza vod
- jedná se o stanovení, které se používá více než sto let a je stále nenahraditelné

Biochemická spotřeba kyslíku (BSK)

BSK₅

- měří se úbytek kyslíku ve vzorku vody v lahvičce
- koncentrace kyslíku se stanovuje na začátku a na konci inkubace
- teplota inkubace 20 °C
- probíhá ve tmě (eliminace fotosyntézy)
- na začátku 9 mg·l⁻¹, na konci minimálně 3 mg·l⁻¹
- ředění u příliš znečištěných vod



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Použitá literatura

PITTER, Pavel. Hydrochemie. 5. aktualizované a doplněné vydání. vyd. Praha: 792 s. Dostupné online. ISBN 978-80-7080-928-0

Chemická spotřeba kyslíku [online], [cit. 16. 3. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW https://cs.wikipedia.org/wiki/Chemick%C3%A1_spot%C5%99eba_kysl%C3%ADku

Biochemická spotřeba kyslíku [online], [cit. 16. 3. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW https://cs.wikipedia.org/wiki/Biochemick%C3%A1_spot%C5%99eba_kysl%C3%ADku

Kultivace [online], [cit. 20. 3. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW https://www.wikiskripta.eu/w/Kultiva%C4%8Dn%C3%AD_p%C5%AFdy

Inhibiční koncentrace [online], [cit. 20. 3. 2023], Wikipedi, Dostupné z WWW

https://cs.wikipedia.org/wiki/Minim%C3%A1ln%C3%AD_inhibi%C4%8Dn%C3%AD_koncentrace



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Analýza životního prostředí

prof. Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D.

Ing. Tomáš Šopík, Ph.D.

ADAPT UTB: Adaptabilní, Digitální, Agilní, Progresivní, Transformace UTB ve Zlíně,
reg. č.

NPO_UTB_MSMT-16585/2022



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Osnova

1. Principy analýz ŽP
2. Legislativní ukotvení environmentálních analýz
3. Postupy sběru a úpravy vzorků
4. Chemické výpočty a jejich aplikace pro praxi
5. Metody stanovení základních fyzikálních charakteristik
6. Metody stanovení základních chemických charakteristik
7. Vybrané aspekty spektroskopických metod pro environmentální analýzu
8. Principy stanovení organických polutantů v environmentu
9. Principy stanovení anorganických polutantů v environmentu
10. Biotransformace polutantů v environmentu
11. Metody odstraňování a stabilizace odpadů v kontextu environmentálních analýz
12. Mikrobiologické analýzy
13. **In vivo environmentální analýzy**



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Doporučená literatura

- Tichý, Miloň. Toxikologie pro chemiky. Toxikologie obecná, speciální, analytická a legislativa. 2. vyd. Praha : Karolinum, 2004. 116 s. ISBN 80-246-0566-X
- Rusek V. Základy toxikologie a úvod do problematiky hygieny a bezpečnosti práce v chemické laboratoři, Univerzita Pardubice, 2001
- KLOUDA, P. (2003). Moderní analytické metody (2., upr. a dopl. vyd). Pavel Klouda.



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

In vivo environmentální analýzy

Legislativa

Zákon č. 541/2020 Sb., Zákon o odpadech

Vyhláška č. 273/2021 Sb., Vyhláška o podrobnostech nakládání s odpady

- výstražný grafický symbol: HP 14 Ekotoxický
- vlastnost těch odpadů, které představují nebo mohou představovat akutní nebo pozdní nebezpečí pro jednu nebo více složek životního prostředí

Legislativa – ekotoxikologické testy

- testovaný organismus vystaven různým koncentracím testovaných látek, odpadů, půd atd.
- reakce organismu na stres (smrt, inhibice fyziologických pochodů, pohybu, růstu atd.)
- porovnávání s kontrolou, která testovanou látku neobsahuje

Testování vodných výluhů

- nejsou dostačující z důvodu nízké vypovídací hodnoty o daném vzorku
- základním nedostatek legislativně zavedených testů pro hodnocení nebezpečné vlastnosti H-14 je to, že pokud nebezpečná látka, kterou má test ekotoxicity odhalit a hodnotit, je ve vodě nerozpustná nebo rozpustná jen minimálně, pak ji testy s vodnými výluhy nemohou postihnout vůbec nebo jen ve velmi omezené míře

Legislativa – ekotoxikologické testy

Testování vodných výluhů

- řešení zavedením nových metodik pro hodnocení ekotoxicity odpadů, především kontaktních testů, jejichž výsledky mají podstatně vyšší vypovídací schopnost pro pevnou matrici než hodnocení podle kvality vodného výluhu

Kontaktní testy

- založeny na testování organismů přímo na pevné matrici
- Norma ČSN EN 14735 „Charakterizace odpadu – příprava vzorků odpadů pro testy ekotoxicity“
- obsahuje definice, provedení a technické vybavení pro odběr vzorků odpadů, jejich transport, skladování, homogenizaci a extrakci a také seznam testů ekotoxicity kontaktních i s vodním výluhem
- provedení na chvostoskocích, roupicích, na vyšších rostlinách, nitrifikačních bakteriích atd.

Vyhláška č. 273/2021 Sb.,

Výsledky zkoušek akutní toxicity prováděných ekotoxikologickými testy nepřekročí limity stanovené v tabulce č. 5.3 sloupci II v příloze č. 5 k této vyhlášce.

Zkušební organismus	Doba působení	I.	II.
Bakterie Aliivibrio fischeri	15 minut a 30 minut	Neprokáže se inhibice světelné emise bakterií větší než 25 % při expozici 15 minut a ani při expozici 30 minut.	Neprokáže se inhibice nebo stimulace světelné emise bakterií větší než 25 % při expozici 15 minut a ani při expozici 30 minut.
Perloočka Daphnia magna Straus	48 hodin	Procento imobilizace perlooček nesmí přesáhnout 30 %.	Procento imobilizace perlooček nesmí přesáhnout 30 %.
Řasa Desmodesmus subspicatus	72 hodin	Neprokáže se inhibice růstu řas větší než 30 % ve srovnání s kontrolou.	Neprokáže se inhibice nebo stimulace růstu řas větší než 30 % ve srovnání s kontrolou
Salát Lactuca sativa	120 hodin	Neprokáže se inhibice růstu kořene salátu větší než 50 % ve srovnání s kontrolou.	Nesleduje se.

Legislativa – pojmy

LC50 (lethal concentration)

- koncentrace látky, která způsobí úhyn 50 % testovacích ryb ve zvoleném časovém úseku

EC50 (effective concentration)

- koncentrace látky, která způsobí úhyn nebo imobilizaci 50 % testovacích organismů (*Daphnia magna*)

IC50 (inhibitory concentration)

- koncentrace látky, která způsobí 50-procentní inhibici růstu nebo růstové rychlosti řasové kultury nebo 50-procentní inhibici růstu kořene *Sinapis alba* ve srovnání s kontrolou ve zvoleném časovém úseku

Legislativa – pojmy

In vitro – latinsky „ve skle“.

- když se něco provádí in vitro, děje se to mimo živý organismus

In vivo – latinsky pro „uvnitř živých“.

- vztahuje se k práci, která je vykonávána v celém živém organismu

In situ – latinsky „na svém původním místě“

- leží někde mezi in vivo a in vitro
- něco, co se provádí in situ, znamená, že je to pozorováno ve svém přirozeném kontextu, ale mimo živý organismus

In vivo – výhody

- hodnocení účinků určitých látek je přesnější ve složitém modelu
- snadnější detekce vedlejších účinků, které látka vyvolává ve všech částech těla
- postup může být jednodušší, protože je potřeba (nebo může být) řízení méně proměnných
- jsou klinicky relevantnější

In vivo – nevýhody

- používají se celé živé organismy
 - může být neetické, pokud je způsobena újma nebo utrpení
- je mnohem těžší kontrolovat každou proměnnou, výsledky nemusí být spolehlivé ani použitelné pro širší populaci
- finanční stránka

In vivo – experiment

Dodnes stále velmi často používáme živá zvířata k pokusům.

- nejlepším způsobem provádění klinických studií
 - je důležité testovat účinky konkrétní látky na tělo jako celek, spíše než na jednu lokalizovanou oblast nebo na jeden konkrétní biologický proces
 - pomáhají vidět všechny vedlejší účinky, které má určitý lék na jiné části těla
 - snazší vyhodnocení, jak je bezpečný a účinný

In vivo – experiment

Příklad:

- látka se může během počáteční studie in vitro jevit jako vysoce účinná,
- nemusí být tak účinná u skutečného zvířete kvůli nepředvídaným faktorům,
- lék se nemusí vstřebat, když prochází žaludkem.

To je důvod, proč je velmi důležité provést experiment in vivo po experimentu in vitro – před uvolněním léku veřejnosti.

In vivo – experiment

Studie na zvířatech

- používají se během studií na zvířatech
- často předcházejí klinickým studiím používaným na lidech

Studie na zvířatech jsou užitečným způsobem shromažďování údajů o účincích látky na živé tělo, aniž by nejprve riskovali lidský život.

- zahrnují myši, králíky, subhumánní primáty a krysy
- kosmetické výrobky (šampony, mýdla) a také léky pro lidskou spotřebu

In vivo – experiment

Používání subhumánních primátů

- nalezení vakcín proti dětské obrně
- vedlo k tomu, že dva ze tří divokých kmenů polioviru byly téměř úplně vymýceny

Testování na zvířatech není vždy prediktivní pro výsledky u lidí.

- ve skutečnosti až 90 % léků, které projdou in vivo testy na zvířatech, selže v následných testech na lidech

Těžké kovy

- $\rho > 5 \text{ g.cm}^{-3}$
- přírodní složkou Zemské kůry
- nemohou být degradovány na jednodušší látky ani zničeny

Podle vlivu na lidský organismus dělíme těžké kovy vstupující do potravních řetězců všech živých organismů

- toxické
- esenciální

Esenciální těžké kovy

Esenciální těžké kovy jsou pro mnoho organismů nezbytné pro život.

- vyskytují se jako složky mnoha enzymů a proteinů
- vysoké koncentrace esenciální těžkých kovů mají za určitých podmínek toxické účinky stejně jako jejich nedostatek
- kobalt, měď, železo, mangan, molybden, nikl, selen, vanad a zinek

Esenciální těžké kovy

- měďnaté ionty slouží jako součást aktivních center některých enzymů
- měď je také nezbytná pro efektivní využití železa a pro biosyntézu některých fyziologicky významných sloučenin
- hořčík je součástí listového barviva chlorofylu
- mangan významně ovlivňuje oxidačně-redukční procesy při přeměně dvojmocného železa na železo trojmocné

Toxické těžké kovy

Toxické těžké kovy jsou obecně charakteristické svou vysokou nebezpečností pro organismy a představují jednu z nejvýznamnějších skupin škodlivých látek.

- v prostředí se vyskytují přirozeně
- mohou být původu antropogenního
- toxicita je vlastnost, která vyjadřuje míru škodlivosti (jedovatosti) dané látky na živý organismus, resp. na jeho části
- míra toxicity pro organismus závisí na dávce látky, velikosti organismu, na způsobu vstupu do organismu, délky expozice, metabolismu aj.

Toxickými těžkými kovy pro člověka jsou nejčastěji označovány arsen, kadmium, olovo a rtuť.

Stanovení těžkých kovů

- analytické metody (spektrofotometrické, elektrochemické).

Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

- nejrozšířenější metoda pro stanovení těžkých
- pro široké spektrum biologických a environmentálních vzorků

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

Optická emisní spektrometrie (ICP-OES)

Stanovení těžkých kovů

Diferenční pulzní anodická rozpouštěcí voltametrie (DPASV)

Odčítací anodická rozpouštěcí voltametrie

biosenzory založené na interakci těžkého kovu s:

- DNA
- enzymem (především ureasou, kde se detekuje snížení aktivity enzymu)
- bakterií
- proteinem

Atomová absorpční spektrometrie – úvod

Atomová absorpční spektrometrie (*Atomic Absorption Spectroscopy, AAS*) je spektrometrická analytická metoda sloužící ke stanovení obsahu stopových i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném roztoku.

Podle Kirchhoffova zákona jsou volné atomy v plynném stavu schopny absorbovat záření těch vlnových délek, které sami vyzařují. Na stejném principu je založena metoda AAS.

- největší rozmach v 60. – 80. letech 20. století (nejcitlivější a nejvíce užívaná instrumentální analytická technika)
- lze analyzovat přes 60 prvků periodické tabulky
- citlivost od setin do stovek ppm

Atomová absorpční spektrometrie – princip

Je-li atom vystaven působení svazku paprsků záření příslušné vlnové délky, může dojít k absorpci světelného kvanta a atom přechází do příslušného excitovaného stavu. Pro absorpci platí obecně Lambertův-Beerův zákon:

$$I = I_0 e^{-xnl}$$

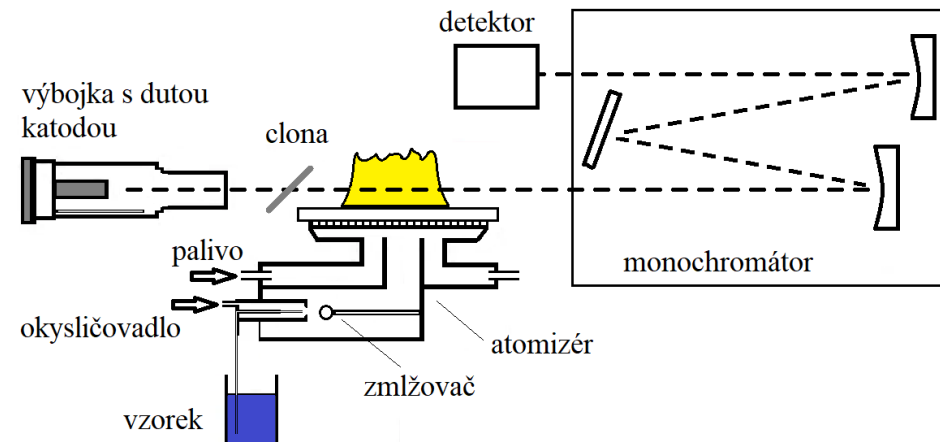
(I_0 - intenzita budícího záření, I - intenzita záření po průchodu absorbujícím prostředím (plamenem), x – atomový absorpční koeficient charakteristický pro danou čáru, n – počet volných atomů daného prvku v jednotce objemu, l - délka absorpční vrstvy)

Nabytou energii vyzáří atom buď ve formě fluorescenčního záření anebo ji ztratí srážkami s okolními částicemi. V AAS tedy měříme zeslabení paprsku po průchodu analytickým prostředím.

Atomová absorpční spektrometrie – princip

Atomový absorpční spektrometr se skládá ze 4 základních součástí:

- zdroj primárního záření
- měrná cela, v níž dochází k atomizaci (plamen, grafitová kyveta)
- optický detekční systém (monochromátor podle Eberta, Czerny-Turnera nebo Littrowa)
- detektor – fotonásobič



Jednopaprskový systém AAS (Autor, MS Paint)

AAS – princip

Jednopaprskový systém – měří se zářivý tok paprsku procházejícího plamenem

- nula přístroje při úplném zablouknutí paprsku
- 100%ní propustnost při zmlžování čistého
- rozpouštědla
- nižší stabilita systému
- větší optická propustnost
- nižší šum signálu a lepší meze detekce

AAS – zdroj primárního záření

Atomové čáry jsou velmi úzké, jejich šířka se pohybuje okolo 0,001 nm.

- nelze izolovat sebedokonalejším monochromátorem ze spojitého záření

Využívá se čárový zdroj záření vyzařujícího záření o takové vlnové délce, které může být atomem sledovaného prvku absorbováno dle Kirchhoffova zákona.

- monochromátor slouží pouze k izolaci analytické čáry od ostatních vyzařovaných čar primárním zdrojem

Jako zdroje primárního záření lze v AAS použít:

- výbojky s dutou katodou
- výbojky s parami kovů
- bezelektrodové výbojky

AAS – výbojky s dutou katodou

Výbojky s dutou katodou (*Hollow Cathode Lamps, HCL*) vyzařují čárové spektrum s $\Delta\lambda \leq 0,002$ nm.

katoda výbojky je tvořena dutým válečkem z kovu, který se má stanovit

- zhotovena z velmi čistého prvku (Na, Cu, Fe, Ni, Al, ...)
- z materiálu s chudým spektrem (Al, Cu) pokrytého fólií kovu (vzácné kovy)
- ze slitiny kovů ze sintrovaného práškového materiálu
- víceprvková katoda – sintrací 2 až 6 práškových kovů

anoda – kov s vysokou teplotou tání (např.: Zr, Ti, Ta, W) pokrytý vrstvou práškového kovu s velkým povrchem

AAS – výbojky s dutou katodou

- záření intenzivní a stabilní
- evakuovány a plněny Ne nebo Ar (tlak 100 – 500 Pa)
- výstupní okénka - optický křemen pro $\lambda < 240$ nm; UV sklo pro $\lambda > 240$ nm; optické sklo Pyrex pro $\lambda > 300$ nm
- životnost výbojek omezena (čistota materiálu katody, tlak plynu)

AAS – výbojky s dutou katodou

Princip výbojky s dutou katodou:

- při stejnosměrném napětí z vnějšího zdroje začne probíhat v lampě doutnavý výboj
- kladně nabitě ionty vzácného plynu jsou přitahovány ke katodě
- srážky ionizovaných atomů vzácného plynu s povrchem katody
- rozprášení kovu z katody na atomy analyzovaného prvku
- srážky atomů s dalšími letícími ionty a excitace do vyššího energetického stavu
- deexcitace charakteristického spektra

AAS – bezelektrodové výbojky

Bezelektrodové výbojky (*Electrodeless Discharge Lamps, EDL*)

- výbojka tvořena křemennou baňkou válcovitého tvaru
 - uvnitř baňky je směs čistého prvku a jeho těkavé sloučeniny (obvykle halogenidu)
- baňka je umístěna v cívce vysokofrekvenčního zdroje
- po přívodu energie se vytvoří stabilní prstencový výboj
- dochází k vyzáření spektrálních čar (stejně jako u HCL)
- intenzita až o několik řádů vyšší než pro výbojky s dutou katodou
- evakuovány a plněny Ne, He, Ar (tlak 30 až 300 Pa)

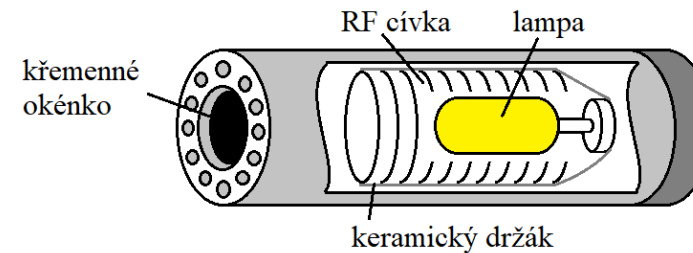


Schéma bezelektrodové výbojky (Autor, MS Paint)

AAS – atomizace vzorku

Podmínkou pro měření koncentrace prvku metodou atomové absorpční spektrometrie je převedení atomů analyzovaného prvku do stavu Me^0 .

- stav, kdy se v médiu vyskytují převážně nenabitě volné atomy analytu
- zařízení schopné přeměnit analyt na atomovou páru – atomizátor

AAS – atomizace vzorku

Pracovní techniky AAS

- plamenová AAS (FAAS) – stanovení vyšších koncentrací (desetiny až desítky $\mu\text{g/ml}$)
- elektrotermická AAS (ETAAS) – stanovení stopových a ultrastopových koncentrací (setiny až desítky ng/ml)
- techniky založené na generování páry
 - hydridová technika AAS (HGAAS) – stanovení As, Se, Sb, Te, Sn, atd.
 - technika studených par (CVAAS) – stanovení Hg

AAS – atomizace vzorku plamenem

plamenová AAS (*Flame Atomic Absorption Spectrometry, FAAS*)

Postup stanovení:

- kapalný vzorek je nasáván do zmlžovače
- vzniklý aerosol přiváděn do plamene
- desolvatace aerosolu, vypaření a atomizace analytu
- měří se ustálená hodnota absorbance

Nevýhody

- potřeba velké množství vzorku
- nízká účinnost rozprašování
- vzorek se příliš ředí spálenými plyny plamene

AAS – atomizace vzorku plamenem

plamen acetylen – vzduch (2000 až 2300 °C)

- štěrbina hořáku 100 x 0,5 mm
- pro snadno atomizovatelné prvky (alkalické kovy, Mg, Ca, Zn, Cu, Cd, Pb, Mn, Fe, případně Cr)

plamen acetylen – oxid dusný (2800 až 3000 °C)

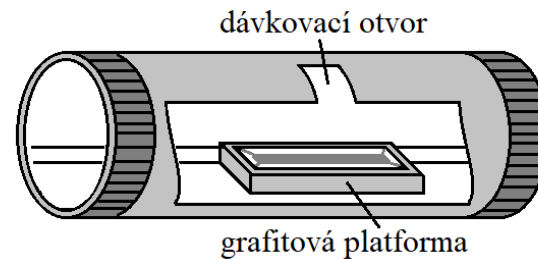
- štěrbina hořáku 50 x 0,5 mm
- pro obtížně atomizovatelné prvky (Sr, Ba, V, Cr, Mo, Al, Si, B atd.)
- prvky, které tvoří s fosforečnany, křemičitany termostabilní sloučeniny (Ca, Mg, Ni, Fe)

AAS – elektrotermická atomizace

elektrotermická AAS (*Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, ETAAS*)

Atomizátor je grafitová trubice (průměr 3 až 4 mm, délka 20 až 25 mm) s dávkovacím otvorem.

- elektricky vyhřívána, chlazená vodou a proplachována inertním plynem (Ar nebo N₂)
- může být vně vložena grafitová platforma
- porézní grafit nebo pokrytý vrstvou pyrolytického grafitu
- vyhříváný podélně nebo příčně



Elektrotermický atomizátor pro AAS (Autor, MS Paint)

AAS – elektrotermická atomizace

Postup stanovení:

- dávkování několika mikrolitrů roztoku vzorku
- provedení měřicího cyklu:
 - vysušení vzorku (teploty kolem 100 °C) – odpaření rozpouštědla
 - pyrolýza a těkání některých nestanovovaných látek vzorku (300 až 1200 °C) – odpaření matrice
 - prudké vyhřátí na vysokou teplotu (1400 až téměř 3000 °C) – vypaření vzorku a atomizace
 - vypálení kyvety (2700 až 3000 °C) – vyčištění od zbytků matrice před dalším stanovením
- ochlazení atomizátoru na teplotu 20 až 60 °C pro další nástřik

AAS – metody generování páry

hydridová technika AAS (*Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, HGAAS*) – generace těkavých hydridů (H)

- omezena pouze na hydridotvorné prvky: As, Se (Te, Ge, Bi, Sn, Sb, Pb)
- princip: ze sloučeniny analytu se reakcí s tetrahydridoboritanem sodným uvolní plynný hydrid prvku

technika studených par (*Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry, CVAAS*) – stanovení Hg

- generace studených par rtuti
- analýza Hg (není potřeba atomizátor, pouze absorpční cela)
- princip: z kyselého roztoku Hg^{2+} se vyredukuje elementární Hg chloridem cínatým nebo tetrahydridoboritanem sodným, následně vstupují vzniklé páry do absorpční cely, kde je měřena absorbance při 253,7 nm

AAS – detekce signálu

Monochromátorem se vydělí absorpční čára – záření určité nejvhodnější vlnové délky.

- interferometricky zhotovené mřížky pro vlnové délky 190 – 900 nm
- dvoupaprskové i jednopaprskové konstrukce spektrometrů

Detektor měří tok dopadajícího záření před atomizací vzorku a po atomizaci vzorku.

- určí se zeslabení toku záření absorpcí (úměrná koncentraci atomů sledovaného prvku v oblaku volných atomů a také koncentraci prvku v původním roztoku vzorku).
- fotonásobič – vyniká vysokou citlivostí a nízkou časovou konstantou
- závislost výstupního proudu na intenzitě zářivého toku je lineární až přes 6 řádů

AAS – příklady aplikací

Forenzní chemie - detekce těžkých kovů a zbytků střeliva.

Stanovení kovů, typicky stanovení alkálií (alkalické kovy a kovy alkalických zemin), těžkých kovů.

Široké využití v environmentální analytické chemii.

Toxikologie vybraných těžkých kovů

Celkový toxický účinek je významně ovlivňován:

- rozpustností ve vodě,
- rozpustností v alkalickém či kyselém prostředí,
- rozpustností v tucích,
- dalšími faktory, které ovlivňují vstřebávání látky při různých cestách vstupu do organismu.

Obecně lze říci, že toxické účinky anorganických látek jsou pestřejší než látek organických a dají se hůře schematizovat.

Nikl (Ni) – otrava

- v organismu přítomen ve stopách
- nikl a jeho sloučeniny patří mezi dlouho známé kožní alergen
- řada sloučenin je pak řazena v ČR mezi karcinogeny kategorie 1 (NiO, Ni₂O₃, NiO₂, NiS, Ni₂S₃)

Akutní otrava

- poškození zažívacího traktu, cév, ledvin, srdce a CNS

Chronické otrava

- onemocnění pokožky (dermatitida, tzv. "niklový svrab"), alergie, rakovina plic a nosní přepážky

Zinek (Zn) – otrava

- esenciální prvek
- součást některých enzymatických systémů
- nedostatek Zn způsobuje malý vzrůst a opoždí pubertu
- chronická otrava vede k degeneraci pankreatu, zástavě růstu a neplodnosti

"horečka slévačů"

- profesionální otrava při práci s roztaveným Zn, případně při práci v prašném prostředí ZnO
 - projevy: sladko v ústech, kašel, únava, bolesti hlavy, třesavka, horečka
 - po několika hodinách obvykle vše v normálu
 - příčinou je pravděpodobně alergická reakce na bílkoviny denaturované působením dýmu či prachu ZnO

Měď (Cu) – otrava

- patří mezi esenciální prvky (enzymatické systémy, krvetvorba a další)
- akutní otrava sloučeninami mědi se projevuje nevolností (nausea), anemií, křečemi, kómatem a smrtí
- patrné poškození jater a ledvin
- expozice parám Cu nebo CuO vyvolává horečku z působení kovů ("horečka slévačů")

Arsen (As) – otrava

- jako kov je toxický jen nepatrně
- v organismu je metabolizován na látky toxické (např. As_2O_3)
- sloučeniny arsenu patří k nejdéle známým jedům
- toxikologicky je probádán dobře (používal se v léčbě)
- obecně platí, že sloučeniny trojmocného arsenu jsou akutně podstatně více toxické než arsenu pětímocného, který však vykazuje významnější účinky karcinogenní

Olovo (Pb) – otrava

- nejstarší průmyslový jed
- otravy jsou známy z antického Říma (vodovody, nádobí, glazury, pigmenty, sladidla)
- akutní otravy jsou dnes velice vzácné (tzv. saturnismus resp. plumbismus)

Účinek olova na člověka je velmi složitý:

- ovlivnění krevního barviva a červených krvinek,
- nervový systém, svalstvo a cévy, zažívací trakt, ledviny a žlázy s vnitřní sekrecí
- ovlivňuje reprodukční schopnosti (teratogenita, embryotoxicita)
- kumulativní jed, váže se na červené krvinky a převážně se ukládá v kostech

Jako antidotum lze i.v. aplikovat CaEDTA.

Rtuť (Hg) – otrava

- patří mezi nejstarší průmyslové jedy
- sloučeniny rtuti poškozují nervový systém, játra, ledviny, snadno pronikají i do plodu v těle matky

Toxické vlastnosti Hg jsou odvislé od způsobu aplikace a od chemického složení sloučeniny.

- elementární rtuť se vstřebává převážně plicemi, méně kůží a prakticky vůbec přes zažívací trakt
- akutní intoxikace (např. inhalace pár rtuti) je provázena pálením v ústech, sliněním, bolestmi břicha, krvavými průjmy, zduřením slinné žlázy a zánětem dutiny ústní (stomatis mercurialis) a vypadáváním zubů, kolem zubních krčků se tvoří šedivý lem (HgS).
- úmrtí nastává za velikého utrpení kolapsem ledvin
- chronická intoxikace (anorganické sloučeniny) má obdobný průběh jako akutní, dále vznikají pestré nervové poruchy: nesoustředěnost, nesnášenlivost, zapomnětlivost, třes (rty, víčka, ruce, jazyk), poruchy zraku, sluchu a rovnováhy, halucinace, nesrozumitelná řeč, celková zchátralost – kachexie

Rtuť (Hg) – otrava

Organické sloučeniny rtuti

- především CH_3Hg^+ a $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}^-$ methylrtuť a dimethylrtuť
- dominantní účinek na nervový systém
- působí ataxii (porucha sladění pohybů)
- dysartrii (špatná výslovnost slov)
- snížení zorného pole
- postižení inteligence a paměti

Vznik dimethyl- a methylrtuti je problém znečištění životního prostředí.

- elementární rtuť a anorganické sloučeniny Hg jsou biologicky přeměňovány na výše zmíněné organokovové sloučeniny, které jsou těkavé a výrazně rozpustné v tucích

Polychlorované bifenyly (PCB)

- chemicky stálé, tepelně odolné, přílnavé a nehořlavé látky
- za normálních podmínek bezbarvé krystalické látky bez zápachu
- zahrnují celkem 170 kongenerů (příbuzných látek) s alespoň 4 navázanými atomy chlóru

- obecný vzorec je $C_{12}H_{10-x}Cl_x$, kde $x \geq 4$

- z toxikologického hlediska jsou relevantní kongenery se 4 až se 7 atomy chlóru a rovinným uspořádáním molekuly, kterých je celkem dvanáct
- komerční směsi obsahovaly kolem 130 kongenerů
- hustota směsí závisí na zastoupení jednotlivých kongenerů
 - roste s rostoucím obsahem chlóru, ale všechny mají hustotu vyšší než voda

- špatně rozpustné ve vodě
- rozpustné v organických rozpouštědlech (např. v tucích)

Polychlorované bifenyly (PCB)

Biodegradace

Nížechlorované PCB – schopnost metabolizovat kmeny bakterií rodu *Alcaligenes*, *Pseudomonas*, *Nocardia*, ale i některé plísně

Rychlost odbourávání klesá s počtem atomů chloru

Perfluoralkylované sloučeniny

Chemické látky, které patří do skupiny fluorovaných uhlovodíků, ale které obsahují vazby atomů fluoru pouze s atomy uhlíku (nikoli vodíku) a dále vazby mezi uhlíkovými atomy.

Perfluorované sloučeniny mají vlastnosti vyplývající z přítomnosti fluorovaných uhlovodíků (obsahují pouze vazby C-F a C-C) a funkční skupiny.

- běžné funkční skupiny v těchto sloučeninách jsou OH, CO₂H, chlor, O a SO₃H
- díky své chemické stabilitě se bioakumulují
- vzhledem k jejich potenciálnímu příspěvku ke globálnímu oteplování byly regulovány v rámci Kjótského protokolu
- některé fluorosurfaktanty se při testech na zvířatech ukázaly jako toxické, přestože jejich široké průmyslové využití pokračuje
- hydrofobní a lipofobní
- Teflon, Gore-Tex
- aditiva hasicích pěn a hydraulických tekutin

Perfluoralkylované sloučeniny

Vysoká energie vazby C-F – rezistentní vůči hydrolýze, fotolýze i biodegradaci

Konečnými produkty biotransformace jsou PFOS, PFOA

Pesticidy (moderní)

Termín „pesticidy“ se běžně používá jako synonymum pro přípravky na ochranu rostlin. Pesticidy jsou však širším pojmem, který zahrnuje také produkty, jako jsou biocidy, které jsou určeny pro jiné než rostlinné použití ke kontrole škůdců a přenašečů chorob, jako je hmyz, krysy a myši, a nespádají do působnosti úřadu EFSA (Evropský úřad pro bezpečnost potravin).

- Přípravky na ochranu rostlin jsou pesticidy, které se používají hlavně k udržení zdravých plodin a k zabránění jejich zničení chorobami a zamořením.
 - Zahrnují herbicidy, fungicidy, insekticidy, akaricidy, regulátory růstu rostlin a repelenty.
- Přípravky na ochranu rostlin obsahují alespoň jednu účinnou látku.
 - Těmito látkami mohou být chemikálie nebo mikroorganismy, včetně virů, které umožňují, aby výrobek vykonával svou činnost.
 - Na tyto účinné látky se zaměřuje velká část práce úřadu EFSA v oblasti hodnocení rizik v oblasti přípravků na ochranu rostlin.

Pesticidy (moderní)

Fotolýza reziduí (na povrchu listů, půdy, v atmosféře či ve vodním prostředí) – eliminace z prostředí

Hydrolýza

Ftaláty

Představují skupinu látek používanou jako změkčovadla v průmyslu výroby plastů

- dialkyl- nebo alkylarylestery 1,2-benzendikarboxylové kyseliny
- označení ftaláty je odvozeno od triviálního názvu pro tuto kyselinu, kyseliny ftalové
- vykazují malou rozpustnost ve vodě, naopak velmi snadnou v nepolárních rozpouštědlech (oleje) a slabou těkavost
- příspěvek karboxylové kyseliny ke zvýšení polarity je zřetelný pouze u analogů ftalátů s krátkými uhlovodíkovými řetězci, nejčastěji dodané alkoholy s 3–6 atomy uhlíku v rámci procesu esterifikace

Příkladem může být přeměna PVC z tuhého plastu do jeho měkčené formy

Používají se nadále např. jako přísada PVC při výrobě syntetického linolea

Ftaláty

Biodegradace mikroorganismy – jen v omezené míře

Hydrolýza – velmi pomalu, u vyšších esterů prakticky neexistuje

Fotodegradace ve vodě i atmosféře (zanedbatelné)

Etická komise

Etická komise Státního ústavu pro kontrolu léčiv (dále jen „Etická komise SÚKL“)

- nezávislý orgán tvořený odborníky z oblasti zdravotnictví a osobami bez vzdělání v oblasti lékařství, jejichž odpovědností je chránit práva, bezpečnost a zdraví zdravých dobrovolníků a pacientů účastnících se takových klinických hodnocení humánních léčivých přípravků, o jejichž provedení bylo požádáno podle Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) č. 536/2014 o klinických hodnoceních léčivých přípravků a o zrušení směrnice 2001/20/ES (dále jen „nařízení o KH“) po nabytí účinnosti nařízení o KH

Etická komise SÚKL je zřízena v souladu s podmínkami stanovenými zákonem č. 378/2007 Sb., o léčivech a o změnách některých souvisejících zákonů (zákon o léčivech), ve znění pozdějších předpisů (dále jen „zákon o léčivech“).

Etická komise SÚKL je složena z 5 skupin, přičemž po dobu přechodného období podle článku 98, odst. 1 nařízení o KH může být činnost Etické komise SÚKL vykonávána prostřednictvím jen jedné skupiny. Jednotlivé skupiny mohou být v případě potřeby odborně zaměřeny na jednotlivé terapeutické oblasti, fáze či typy klinických hodnocení (například pediatrická, onkologická, přípravky pro moderní terapie a podobně).

Každá skupina Etické komise SÚKL má nejméně 15 a nejvíce 30 členů.

Etická komise

Etická komise SÚKL je poradním orgánem Ústavu, který se podílí na posuzování a schvalování žádostí o povolení klinického hodnocení humánních léčivých přípravků a žádostí o povolení významné změny klinického hodnocení předložených prostřednictvím EU portálu v souladu s nařízením o KH a v souladu se zákonem o léčivech.

Jednotlivé skupiny Etické komise SÚKL se spolupodílí na posouzení dokumentace žádosti podle §53c zákona o léčivech.

Rozsah a struktura posouzení odpovídají vzorům hodnotících zpráv pro etické komise vydanými Evropskou agenturou pro léčivé přípravky nebo pokyny Ústavu.

Etická komise SÚKL vykonává dohled nad průběhem klinických hodnocení, ke kterým dala souhlasné stanovisko. Etická komise SÚKL uskutečňuje dohled nad klinickým hodnocením v souladu se zákonem o léčivech formou vyhodnocení zprávy o průběhu klinického hodnocení ve zdravotnickém zařízení, v němž klinické hodnocení probíhá, předložené zkoušejícím nebo hlavním zkoušejícím a zjištěné nedostatky předává Ústavu k dalšímu řešení.

Povinností Etické komise SÚKL je přispívat k ochraně práv, bezpečnosti a zdraví subjektů hodnocení a veřejnému zdraví jako celku.



Financováno
Evropskou unií
NextGenerationEU



Národní
plán
obnovy



Použitá literatura

Tichý, Miloň. Toxikologie pro chemiky. Toxikologie obecná, speciální, analytická a legislativa. 2. vyd. Praha : Karolinum, 2004. 116 s. ISBN 80-246-0566-X

Rusek V. Základy toxikologie a úvod do problematiky hygieny a bezpečnosti práce v chemické laboratoři, Univerzita Pardubice, 2001

Zákon č. 541/2020 Sb. Zákon o odpadech. In: Sběrka zákonů 1. 1. 2021

Vyhláška č. 273/2021 Sb. Vyhláška o podrobnostech nakládání s odpady. In: Sběrka zákonů 7. 8. 2021

Ekotoxicita [online], [cit. 21. 3. 2023], Dostupné z WWW <https://www.enviwiki.cz/wiki/Ekotoxicita>

In vivo [online], [cit. 22. 3. 2023], Dostupné z WWW [In Vivo \(vs In Vitro and Ex Vivo\) - The Definitive Guide | Biology Dictionary](#)

Lenka Součková, Hana Kostková, Regina Demlová. Jak se vyvíjí nový lék. Praktické lékařství, 2015; 11(4)

Současné stanovení kovů [online], [cit. 23. 3. 2023], Dostupné z WWW [UP_3_Soucasne_stanoveni_toxickyh_a_esencialni_iontu_tezkych_kovu.pdf\(mendelu.cz\)](#)

ZÝKA, J. (1966). Analytická příručka. SNTL.

KLOUDA, P. (2003). Moderní analytické metody (2., upr. a dopl. vyd). Pavel Klouda.

PCB [online], [cit. 29. 3. 2023], Wikipedie, Dostupné z WWW [Polychlorované bifenyly – Wikipedie \(wikipedia.org\)](#)

Perfluorované sloučeniny [online], [cit. 29. 3. 2023], Wikipedie, Dostupné z WWW [Perfluorované sloučeniny – Wikipedie \(wikipedia.org\)](#)

Pesticidy [online], [cit. 29. 3. 2023], Dostupné z <https://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/pesticides>

Ftaláty [online], [cit. 29. 3. 2023], Wikipedie, Dostupné z WWW [Ftaláty – Wikipedie \(wikipedia.org\)](#)

[Statut Etické komise SÚKL, Státní ústav pro kontrolu léčiv \(sukl.cz\)](#)