



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava**  
**Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství**



# **METODY MONITOROVÁNÍ ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ**

**studijní opora**

**Jiří Pavlovský**  
**Jiřina Vontorová**  
**Petr Praus**

**Ostrava 2013**

Recenze: Ing. Lenka Herecová, Ph.D.

Název: Metody monitorování životního prostředí  
Autor: Ing. Jiří Pavlovský, Ph.D., Ing. Jiřina Vontorová, Ph.D.,  
Prof. Ing. Petr Praus, Ph.D.  
Vydání: první, 2013  
Počet stran: 248

Studijní materiály pro studijní program Procesní inženýrství Fakulty metalurgie a  
materiálového inženýrství.

Jazyková korektura: nebyla provedena.

**Studijní opora vznikla v rámci projektu:**

Název: ModIn - Modulární inovace bakalářských a navazujících magisterských programů na  
Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství VŠB - TU Ostrava

Číslo: CZ.1.07/2.2.00/28.0304

© Jiří Pavlovský, Jiřina Vontorová, Petr Praus

© VŠB – Technická univerzita Ostrava

ISBN 978-80-248-3340-8

## **POKYNY KE STUDIU**

Pro předmět Metody monitorování životního prostředí, 2. semestru, 1. ročníku navazujícího studia, studijního oboru Chemické a fyzikální metody zkoušení materiálu (3911R008), (od r. 2015: Procesní inženýrství a metody kontroly kvality), jste obdrželi studijní balík obsahující integrované skriptum pro denní/kombinované studium obsahující také pokyny ke studiu.

Autoři předem děkují za informace o překlepech, nebo chybách, kterým se dá těžko v tak rozsáhlém textu zcela vyhnout...

### **Prerekvizity**

Pro studium tohoto předmětu se předpokládá absolvování předmětů:

- Základy analytické chemie,
- Fyzikální chemie,
- Obecná a anorganická chemie.

### **Cíle předmětu**

- Seznámit se se základními metodami používanými pro monitorování organických a anorganických látek v životním prostředí.
- Seznámit se se základními typy toxických látek a jejich chemickými, fyzikálními a toxikologickými vlastnostmi
- Poskytnout ucelený pohled na systém monitoringu životního prostředí
- Seznámit se se základní legislativou v ochraně životního prostředí

Po prostudování předmětu by měl student být schopen:

*výstupy znalostí:*

- Schopnost porozumět principům používaných metod
- Schopnost aplikovat tyto metody v praxi
- Schopnost interpretace naměřených dat
- Schopnost orientace v systému kontroly životního prostředí

*výstupy dovedností:*

- Schopnost orientace v normách a normativech, které se věnují problematice monitoringu životního prostředí
- Schopnost samostatného provedení základních analýz v laboratoři
- Orientace v jednotlivých metodách stanovení škodlivých látek ve vodách, půdách a ve vzduchu

## Pro koho je předmět určen

Předmět je zařazen do bakalářského/magisterského studia oborů Chemické a fyzikální metody zkoušení materiálu (3911R008), studijního programu Procesní inženýrství (od r. 2015: Procesní inženýrství a metody kontroly kvality), ale může jej studovat i zájemce z kteréhokoliv jiného oboru, pokud splňuje požadované prerekvizity.

Studijní opora se dělí na části, kapitoly, které odpovídají logickému dělení studované látky, ale nejsou stejně obsáhlé. Předpokládaná doba ke studiu kapitoly se může výrazně lišit, proto jsou velké kapitoly děleny dále na číslované podkapitoly a těm odpovídá níže popsána struktura.

## Způsob komunikace s vyučujícími:

Komunikace se studenty bude zajištěna kromě přednášek i ve cvičeních, jak teoretických, tak praktických a také přes e-mail, v případě zájmu individuální konzultace (max. 2 hod./týden).

### Přednášející:

#### **prof. Ing. Praus Petr, Ph.D.**

Vedoucí Katedry chemie,  
FMMI, VŠB-TU Ostrava,  
Studentská 11, 708 33, Ostrava – Poruba

e-mail: [petr.praus@vsb.cz](mailto:petr.praus@vsb.cz)  
tel: 59732 1527  
kancelář: N 703

### Cvičící:

asistenti Katedry chemie:

#### **Ing. Jiří PAVLOVSKÝ, Ph.D.,**

e-mail: [jiri.pavlovsky@vsb.cz](mailto:jiri.pavlovsky@vsb.cz)  
tel: 59732 1598  
kancelář: N 701

#### **Ing. Jiřina VONTOROVÁ, Ph.D.,**

e-mail: [jirina.vontorova@vsb.cz](mailto:jirina.vontorova@vsb.cz)  
tel: 59732 1517  
kancelář: N 111

#### **doc. Ing. Michal RITZ, Ph.D.**

e-mail: [michal.ritz@vsb.cz](mailto:michal.ritz@vsb.cz)  
tel: 59732 3370  
kancelář: E 415

## Informace k průběhu cvičení a udělení zápočtu:

V laboratorních cvičeních jsou posluchači rozděleni do skupin po 2 studentech. Každá skupina pracuje samostatně na své úloze. Ke každé úloze je pracovní návod a za každou úlohu odevzdá každý student vypracovaný protokol.

Zápočet se uděluje za 100% účast na laboratorních cvičeních, za odevzdané a přijaté protokoly. Za zápočet může student obdržet maximálně 45 bodů, minimální počet pro udělení zápočtu je 10 bodů.

Zkouška z daného předmětu sestává z písemné a ústní části. Na výsledné klasifikaci se podílí výsledky písemné práce z 30 % a ústní ze 70 %.

## OBSAH

<b>1</b>	<b>MONITORING OVZDUŠÍ (PAVLOVSKÝ)</b> .....	<b>8</b>
1.1	Základní pojmy .....	9
1.2	Legislativa k ochraně ovzduší a metodické pokyny .....	12
	Otázky k probranému učivu.....	18
1.3	Odběr plynných vzorků .....	19
	Otázky k probranému učivu.....	28
1.4	Stanovení sloučenin síry v ovzduší.....	29
1.4.1	Oxid siřičitý .....	29
1.4.2	Oxid sírový.....	37
1.4.3	Sulfan .....	38
1.5	Stanovení sloučenin dusíku v ovzduší .....	40
1.5.1	Oxid dusičitý.....	41
1.5.2	Amoniak.....	44
	Otázky k probranému učivu.....	46
1.6	Stanovení sloučenin uhlíku v ovzduší.....	46
1.6.1	Oxid uhličitý .....	46
1.6.2	Oxid uhelnatý.....	47
1.6.3	Lehké uhlovodíky (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ) a monoaromáty.....	50
1.6.4	Těkavé aromatické uhlovodíky .....	52
1.6.5	Polycyklické aromatické uhlovodíky.....	55
1.6.6	Grafit.....	65
1.6.7	Saze.....	65
	Otázky k probranému učivu.....	65
1.7	Tuhé částice v ovzduší .....	66
	Otázky k probranému učivu.....	68
1.8	Stanovení ozónu.....	69
1.9	Stanovení sloučenin fluoru v ovzduší.....	70
1.10	Určování plynných emisí (fenol, formaldehyd).....	71
	Otázky k probranému učivu.....	74
	Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu.....	74
<b>2</b>	<b>MONITORING VOD (PAVLOVSKÝ, VONTOROVÁ, PRAUS)</b> .....	<b>80</b>
2.1	Základní pojmy .....	81
2.2	Legislativa k ochraně vod a metodické pokyny.....	96
	Otázky k probranému učivu.....	100
2.3	Vzorkování vod.....	101
2.3.1	Způsoby odběrů vzorků .....	102
2.3.2	Doprava, skladování, úprava a konzervace vzorků.....	106
	Otázky k probranému učivu.....	108
2.4	Organoleptické (senzorické) a fyzikální vlastnosti vod .....	109
	Otázky k probranému učivu.....	113
2.5	Souhrnné ukazatele jakosti vod .....	114
2.5.1	Rozpuštěné, nerozpuštěné a veškeré látky .....	114

2.5.2	pH.....	115
2.5.3	Konduktivita .....	117
2.5.4	Neutralizační kapacita vody.....	119
2.5.5	Chemická spotřeba kyslíku .....	122
	2.5.5.1 Stanovení CHSK <sub>Cr</sub> .....	122
	2.5.5.2 Stanovení CHSK <sub>Mn</sub> .....	125
2.5.6	Biochemická spotřeba kyslíku .....	126
2.5.7	Stanovení TOC.....	127
	Otázky k probranému učivu.....	128
2.6	Stanovení kovů ve vodách .....	129
	2.6.1 Těžké kovy.....	129
	2.6.2 Vápník a hořčík.....	129
	Otázky k probranému učivu.....	133
2.7	Stanovení nekovů a polokovů.....	134
	2.7.1 Rozpuštěný kyslík.....	134
	2.7.2 Chlor .....	137
	2.7.2.1 Stanovení chloru.....	138
	2.7.2.2 Stanovení chloridů.....	140
	2.7.3 Dusík.....	144
	2.7.3.1 Dusičnany.....	144
	2.7.3.2 Dusitany.....	146
	2.7.3.3 Amoniakální dusík.....	147
	2.7.3.4 Organický dusík.....	149
	2.7.3.5 Kyanidy .....	149
	2.7.1 Síra .....	150
	2.7.1.1 Stanovení síranů .....	150
	2.7.1.2 Stanovení siřičitanů .....	152
	2.7.1.3 Stanovení sulfanu a sulfidů.....	153
	2.7.2 Fluoridy.....	153
	2.7.3 Fosfor .....	155
	2.7.4 Anorganické anionty.....	155
	Otázky k probranému učivu.....	159
2.8	Stanovení organických látek .....	160
	2.8.1 Extrahovatelné látky (EL), nepochůrné extrahovatelné látky (NEL) .....	160
	2.8.2 AOX.....	162
	2.8.3 PAL.....	165
	2.8.4 PCB.....	166
	2.8.5 Pesticidy.....	169
	Otázky k probranému učivu.....	171
	Laboratorní úlohy .....	172
	Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu.....	180
<b>3</b>	<b>MONITORING PŮD (VONTOROVÁ).....</b>	<b>183</b>
	3.1 Základní pojmy .....	183
	3.2 Legislativa k ochraně půd a metodické pokyny.....	187

Otázky k probranému učivu.....	188
3.3 Vzorkování půd.....	189
Otázky k probranému učivu.....	194
3.4 Vlastnosti půd .....	195
3.4.1 Sušina, obsah vody ve vzorku a hmotnostní vlhkost .....	195
3.4.2 pH půd.....	196
Otázky k probranému učivu.....	197
3.5 Přijatelné živiny v půdách.....	198
3.5.1 Fosfor .....	200
3.5.2 Draslík.....	200
3.5.3 Vápník a hořčík.....	201
Otázky k probranému učivu.....	202
3.6 Kontaminanty v půdách .....	203
3.6.1 Anorganické kontaminanty .....	203
3.6.1.1 Stanovení veškeré rtuti .....	207
3.6.1.2 Stanovení uzančích celkových obsahů kovů (Ag, Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn, V) metodou AAS - plamenová technika .....	211
3.6.2 Organické kontaminanty .....	215
3.6.2.1 Izolace organických kontaminantů z půdy .....	217
3.6.2.2 Analýza organických kontaminantů .....	219
3.6.3 Radioaktivní znečištění půdy .....	221
Otázky k probranému učivu.....	223
3.7 Obsah zbytků uhelné hmoty v půdách - uhelných odvalech.....	224
3.7.1 Stanovení obsahu celkového uhlíku (TC) a síry (TS).....	226
Otázky k probranému učivu.....	227
Laboratorní úlohy .....	228
Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu.....	234
Výpočtové úlohy.....	236
Klíč k řešení.....	238

## 1 Monitoring ovzduší (Pavlovský)



**Čas ke studiu:** 40 hodin



**Cíl** Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat základní pojmy týkající se ovzduší, platnou legislativu (českou i evropskou) ohledně ovzduší, imisní a emisní limity sloučenin v ovzduší
- popsat vzorkování při odběru plyných vzorků na jednotlivé analýzy ovzduší, REZZO, stanovení sloučenin síry, dusíku, uhlíku, fenolu, fluoru, formaldehydu a pevných částic v ovzduší
- vyřešit a stanovit obsahy sloučenin uhlíku, dusíku a síry v ovzduší početně

Začněme slovy klasika české poezie 19. století Jana Nerudy, básníka, spisovatele, fejetonisty a novináře. Píše se rok 1874, kdy Jan Neruda pronáší onu památnou větu nad stavem ovzduší v Praze:

*„Předevčírem měli jsme tady v Praze londýnskou mlhu. Měla prý všechny případné známky pravosti své, jako by ji právě přes moře přivezli ...  
A kolem čmoud a smrad, jako by svět se byl seškvařil.“*

Bohužel, nejen v 19. století, ale i nyní v 21. století, je to fakt, který je stále aktuální a na Ostravsku, či jinde v České republice a ve světě, více než ožehavý. Se znečištěním ovzduší se lidstvo potýkalo již daleko dříve. Ve 2. polovině 17. století v Anglii a Skotsku vládne Karel II. z rodu Stuartovců (syn popraveného krále Karla I. za anglické revoluce v lednu roku 1649, stětím na příkaz budoucího lorda protektora, Olivera Cromwella), který vydává první zákon ohledně ochrany ovzduší, kdy si Londýňané znečistili Londýn oxidy síry a uhlíku spalováním uhlí za dlouhé zimy. Aniž tušili, jaké plyny je ohrožují a neuměli je pojmenovat, cítili velmi silný štiplavý zápach. Obloha se v Londýně zbarvila nejprve dožluta, později do hněda a posléze zčernala. Lidé tehdy nesměli topit uhlím, ale dřevem, navíc museli i silně omezit topení, vše pod trestem smrti. Efekt se dostavil poměrně rychle a Londýn se vyčistil od oxidů uhlíku a síry. Ohrožoval je **smog**. Pojem zavedl až roku 1905, kupodivu opět obyvatel Londýna, lékař Harold A. Des Veaux. Popsal smog jako kombinaci kouře a přirozené mlhy, která se může tvořit ve velkých městech a průmyslových oblastech. Stejný jev popsal však už roku 1847, brněnský přírodovědec a budoucí genetik a také kněz, Gregor Mendel. Ten použil slovo „kouřová mlha“, německy Rauchnebel. Londýn se však z historie nepoučil. Nejvíce tragické důsledky měl smog v Londýně roku 1952. Stalo se to 4. prosince ve čtvrtek roku 1952, kdy bylo po ránu velmi chladno a deštivo. Během tohoto dne se nad jižní Anglii přesunula tlaková výše. To mělo za následek, že ustal vítr a studený vzduch zůstal při zemi. Večer se vytvořila silně hustá mlha.



Podobný ráz počasí byl i v pátek, opět silně chladno až mrazivo a vysoká vlhkost vzduchu. Lidé přikládali do kamen a továrny vypouštěly do vzduchu velké množství síry, především oxidů síry. Vytvářel se rychle smog. Situace byla podobná v sobotu i v neděli. Nejprve byla obloha žlutá, pak hnědá, v neděli již černá. Viditelnost byla taková, že lidé neviděli na krok, naráželi do sebe. Navíc se zastavila doprava. Teprve v úterý, 9. prosince, došlo ke zlepšení, začal foukat silný vítr. Až tehdy lidé pochopili, co ořesného prožili. Bilance tohoto neštěstí byla více než hrozná. Nemocnice se přeplnily pacienty s vážnými poruchami dýchání (děti i starší lidé), v dalších dnech lidé umírali. Zemřelo tehdy více než 4 000 lidí. Britský parlament poté schválil zákon o ochraně ovzduší. Podobná situace jako v Londýně se stala v lednu roku 1982 v ČR, kdy v severočeské uhelné pánvi byly na většině stanic naměřeny koncentrace vyšší než  $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , maximální koncentrace dosáhly až  $3500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , což bylo srovnatelné s Londýnem z roku 1952. Naštěstí nikomu se nic až tak vážného nestalo. Z tohoto důvodu je monitoring ovzduší tak důležitý, aby se vědělo jak stanovit obsah škodlivin, ale i jak přijmout patřičná opatření k ochraně ovzduší.



## Výklad

### 1.1 Základní pojmy

**Atmosférou** je nazýván vzdušný obal Země. **Troposféra** je spodní vrstva atmosféry a dosahuje výšky okolo 10 km od zemského povrchu. Pokud si lze představit naši Zemi jako broskev, pak tloušťka troposféry je mnohem tenčí než slupka broskve. Skoro všechny škodliviny se nalézají maximálně do výšky 2 km.

Je známo několik druhů znečištění ovzduší: lokální, regionální a globální. O **lokálním znečištění** se hovoří jen tehdy, jedná-li se o určitou lokalitu, která je znečištěna ( $10\text{-}100 \text{ km}^2$ ). Často je to znečištění v rámci aglomerací měst, či chráněných oblastí v porovnání výsledků analýz s imisními limity. Český hydrometeorologický ústav spravuje síť tak zvaných **automatizovaných imisních stanic**, které měří obsah  $\text{SO}_2$ , NO,  $\text{NO}_2$ , CO, prашný aerosol, a u vybraných lokalit také ozón a uhlovodíky. V případě znečištění určitých územních celků se jedná o **regionální znečištění** ( $100\text{-}1000 \text{ km}^2$ ), v ostravském kraji je to například znečištění vlivem smogové situace, která trápí tento region již delší dobu. Sledování stavu ovzduší vlivem regionálního znečištění se provádí mimo dosah velkých zdrojů znečištění, kdy se sleduje dopad znečištění na životní prostředí z dlouhodobého hlediska. V ČR se nacházejí tyto stanice v Košetovicích a ve Svratouchu. Opět jsou tato zařízení provozována Českým hydrometeorologickým ústavem (ČHMÚ). **Globální znečištění** je sledováno u látek, které jsou v ovzduší vlivem lidské činnosti a jsou tam dlouhodobě, tedy jsou v ovzduší

dlouhodobě stálé. Zde patří CO<sub>2</sub>, prachový aerosol a halogenmethany. Nesmí se ovšem zapomenout na fakt, že některé škodliviny jsou přirozenou složkou ovzduší.

Čistý vzduch obsahuje tyto makrokomponenty: dusík 78,09 %, kyslík 20,94 %, argon 0,93 %, celkem 99,96 %. Mezi mikrokomponenty lze zařadit: CO<sub>2</sub> 315 ppm, neon 18 ppm, helium 5,2 ppm, methan 1-2 ppm, dále pak složky s méně než 1 ppm: CO, H<sub>2</sub>S a NO<sub>2</sub>. Koncentrace těchto složek je obvykle 0,001-0,1 ppm. Platí, že **1 ppm je 10<sup>-4</sup> %**. Všechna procenta složek jsou objemová; toto platí v celém předkládaném textu studijní opory. U nízkých koncentrací složek je lze udávat i v jednotkách ppb, kdy **1 ppb je 10<sup>-7</sup> %**. V ČR je však také vyjadřováno složení jako hmotnostní koncentrace  $\rho$  (mg nebo  $\mu\text{g}$ ) škodliviny v 1 m<sup>3</sup> vzduchu za normálních podmínek (0 °C; 101,325 kPa). Přepočítávací vztahy jsou následující:

$$\rho = \frac{\varphi(\text{ppm, ppb}) \cdot M}{22,41}, [\text{mg/m}^3, \mu\text{g/m}^3]$$

kde  $M$  je molekulová hmotnost škodliviny [g/mol],  $\varphi$  je objemová koncentrace pro 25 °C a tlak 101,325 kPa a **22,41 dm<sup>3</sup>/mol** je objem plynu za ideálních podmínek (25 °C a tlaku 101,325 kPa). Pro jakýkoliv tlak vzduchu  $p$  v kPa platí, že:

$$\rho = \frac{\varphi(\text{ppm, ppb}) \cdot M \cdot p}{22,41 \cdot 101,325} \cdot [\text{mg/m}^3, \mu\text{g/m}^3]$$

Je-li navíc ještě plyn nasycen vodní parou při určité teplotě  $T$ , zavádí se další korekce na nasycený tlak vodní páry při této teplotě  $p_w$  v kPa, tedy:

$$\rho = \frac{\varphi(\text{ppm, ppb}) \cdot M \cdot (p - p_w)}{22,41 \cdot 101,325} \cdot [\text{mg/m}^3, \mu\text{g/m}^3]$$

U norem USA, jako jsou například *ASTM-D-2725-70* a *ASTM-D-3031-81*, je definován plyn při jiných standardních podmínkách a to při 15,6 °C, nasycený vodní parou a při tlaku 101,6 kPa.

Právě při měření **emisí**, tedy měření koncentrace škodlivin v místě jejich vypouštění do volného ovzduší, například přes větrací šachty, komíny a podobně, se používá korekce na tlak a obsah vodní páry. Také při měření objemu plynu se využije korekce i na teplotu. **Imise** jsou pak škodliviny rozptýlené a pozměněné reakcemi v ovzduší. Imise jsou tedy důsledkem působení emisí.

V České republice je množství škodlivin, které je vypouštěno do ovzduší nesmírné, cca více než 1 tuna na jednoho obyvatele za rok. Přibližně 90 % z celkového množství pak představují plynné látky, následované tuhými a kapalnými částicemi. Díky vysoké biologické agresivitě celé řady toxických látek vypouštěných do ovzduší, byly zavedeny **imisní limity (IH)**. Jsou rozeznávány tyto imisní limity: **IH<sub>k</sub> – krátkodobé IH (měřené za 30 min.)**, **IH<sub>a</sub> – průměrný denní IH** (střední hodnota koncentrace stanovená na daném místě v čase 24 hodin alespoň z 12 měření, **eventuálně IH**

za dobu 8 hod.) a  $I\mathbf{H}_r$  – průměrný roční  $I\mathbf{H}$ . V Tab. 1.1 jsou uvedeny imisní limity nejzávažnějších škodlivin v ovzduší (Opatření FMŽP k zákonu 309/1991 Sb.). Hodnoty byly převzaty z Vyhlášky hlavního hygienika č. 51/1981. Zde je místo  $I\mathbf{H}$  používán pojem **NPK – nejvyšší přípustná koncentrace**. Krátkodobá NPK je prakticky totéž co  $I\mathbf{H}_k$  či  $I\mathbf{H}_d$ .

**Tab. 1.1** Imisní limity nejzávažnějších škodlivin v ovzduší (Opatření FMŽP k zákonu 309/1991 Sb.).

škodlivina	$I\mathbf{H}_k$ [mg/m <sup>3</sup> ]	$I\mathbf{H}_d$ [mg/m <sup>3</sup> ]
amoniak	0,2	0,2
arsen (anorganické sloučeniny kromě AsH <sub>3</sub> )	-	0,003
fenol	0,01	0,01
fluor (anorganické plynné sloučeniny)	0,02	0,005
formaldehyd	0,05	0,035
chlor	0,1	0,03
kadmium v prašném aerosolu	-	0,00001
minerální kyseliny (HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> jako H <sup>+</sup> )	0,006	-
olovo v prašném aerosolu	-	0,0005
CO	10,0	5,0
SO <sub>2</sub>	0,5	0,15
oxidy dusíku (jako NO <sub>2</sub> )	0,2	0,1
prašný aerosol	0,5	0,15
CS <sub>2</sub>	0,03	0,01
H <sub>2</sub> S	0,008	0,008

Dle doporučení Státního zdravotního ústavu (SZÚ) pro imisní limity kovů a organických látek v Tab. 1.2 jsou uvedeny doporučené imisní limity některých sloučenin či kovů.

**Tab. 1.2** Doporučené imisní limity některých sloučenin či kovů dle SZÚ Praha.

škodlivina	$I\mathbf{H}_k$ [μg/m <sup>3</sup> ]	$I\mathbf{H}_d$ [μg/m <sup>3</sup> ]
benzen	75,0	15,0
toluen	600	600
xyleny	200	200
arsen a jeho sloučeniny	-	0,015
chrom (VI)	-	0,0015
rtuť - páry	0,6	0,3

Kromě  $I\mathbf{H}$  škodlivin v ovzduší jsou známy i **nejvyšší přípustné koncentrace v pracovním prostředí – NPK-P** a to mezní a průměrná hodnota NPK-P. Mezní hodnota nesmí být překročena. ČR má tyto limity dány pro 135 látek.

## 1.2 Legislativa k ochraně ovzduší a metodické pokyny

Ochrana ovzduší hraje důležitou roli v rámci ochrany životního prostředí v ČR, proto je důležité mít určitý přehled o jednotlivých právních normativech. Protože ČR je součástí EU, jsou tyto normativy často doplněny i o zákony platné v EU týkající se ovzduší, či jsou přebrány z EU úplně celé.

Od 1. 9. 2012 je v účinnosti nový zákon o **ochraně ovzduší č. 201/2012 Sb.** Do české legislativy byly zahrnuty požadavky Evropské unie (EU) stanovené směrnicemi pro kvalitu venkovního ovzduší, zejména **směrnicí 2004/107/EC** (pro arsen, kadmium, rtuť, nikl a polycyklické aromatické uhlovodíky) a **směrnicí 2008/50/EC** o kvalitě vnějšího ovzduší a čistším ovzduší pro Evropu, která sjednocuje **směrnicí 96/62/EC** s prvními třemi směrnicemi a s rozhodnutím **Rady 97/101/EC**, kterým se zavádí vzájemná výměna informací a údajů ze sítí a jednotlivých stanic měřících znečištění vnějšího ovzduší v členských státech.

Znečišťující látky, které je třeba sledovat a hodnotit vzhledem k prokazatelně škodlivým účinkům na zdraví populace, mají stanoveny národní legislativou imisní limity, cílové imisní limity a dlouhodobé imisní cíle. Legislativa navíc určuje limitní hodnoty pro ochranu ekosystémů a vegetace.

1. Imisní limity a meze tolerance pro ochranu lidského zdraví jsou stanoveny pro znečišťující látky:
  - oxid siřičitý,
  - pevné částice frakce PM<sub>10</sub> a PM<sub>2,5</sub>,
  - oxid dusičitý,
  - olovo,
  - oxid uhelnatý,
  - benzen.
2. Cílové limity pro ochranu lidského zdraví jsou stanoveny pro znečišťující látky:
  - kadmium,
  - arsen,
  - nikl,
  - benzo(a)pyren (indikátor znečištění polyaromatickými uhlovodíky),
  - troposférický ozon.
3. Imisní limity pro ochranu ekosystémů a vegetace jsou stanoveny pro znečišťující látky:
  - oxid siřičitý,
  - oxidy dusíku,
  - troposférický ozon (AOT40).

Dále je ochrana ovzduší doplněna o zákon o podmínkách obchodování s povolenkami na emise skleníkových plynů č. **383/2012 Sb.**, o vyhlášku o předcházení emisím látek, které poškozují ozónovou vrstvu, a fluorovaných skleníkových plynů č. **257/2012 Sb.**, o vyhlášku o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší č. **415/2012 Sb.**, o vyhlášku o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích č. **330/2012 Sb.**, o vyhlášku o kritériích udržitelnosti biopaliv č. **351/2012 Sb.** a o vyhlášku o stanovení požadavků na kvalitu paliv používaných pro vnitrozemská a námořní plavidla z hlediska ochrany ovzduší č. **312/2012 Sb.**

Věstník MŽP pak je doplněn o zákon o látkách, které poškozují ozónovou vrstvu, a o fluorovaných skleníkových plynech č. **73/2012 Sb.**

V Tab. 1.3 jsou pro ukázkou uvedeny celkové emise skleníkových plynů v jednotlivých letech v ČR.

**Tab. 1.3** Celkové emise skleníkových plynů v letech 1990, 1995, 2000, 2005–2010 v Mt CO<sub>2</sub> ekv.

<i>Skleníkový plyn/roky</i>	<i>1990</i>	<i>1995</i>	<i>2000</i>	<i>2005</i>	<i>2006</i>	<i>2007</i>	<i>2008</i>	<i>2009</i>	<i>2010</i>
<i>CO<sub>2</sub></i>	161,3	120,8	118,3	120,2	125,1	127,9	118,8	108,8	114,2
<i>- z toho CO<sub>2</sub> emise</i>	165,1	128,2	125,9	127,1	128,8	128,8	123,7	115,8	119,9
<i>- z toho CO<sub>2</sub> propady v LULUCF*</i>	-3,7	-7,3	-7,6	-6,8	-3,6	-0,9	-4,9	-7,0	-5,7
<i>CH<sub>4</sub></i>	17,9	13,4	11,2	10,5	10,8	10,5	10,5	10,2	10,4
<i>N<sub>2</sub>O</i>	12,9	8,8	8,4	8,2	8,0	8,1	8,2	7,7	7,5
<i>F-plyny</i>	0,1	0,1	0,4	0,7	1,0	1,7	1,3	1,1	1,5
<i>Celkem s LULUCF</i>	192,2	143,1	138,3	139,6	145,0	148,1	138,9	127,9	133,6
<i>Mezinárodní letecká doprava</i>	0,6	0,6	0,6	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1	1,0

\*LULUCF – využívání krajiny, změny ve využití krajiny a lesnictví

Pozn.: Pro výpočet agregovaných emisí (CO<sub>2</sub>)<sub>ekv</sub> byly použity hodnoty radičního potenciálu jednotlivých skleníkových plynů podle platné metodiky (například pro CO<sub>2</sub> = 1, CH<sub>4</sub> = 21 a N<sub>2</sub>O = 310). Inventarizace zahrnuje rovněž propady emisí v důsledku využívání krajiny, změn ve využití krajiny a lesnictví. Emise z mezinárodní letecké dopravy se vykazují zvlášť.

Aktuální znění zákonů, vyhlášek a směrnic je vždy zveřejňováno prostřednictvím internetových stránek Ministerstva životního prostředí (MŽP) nebo na portálu Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ) a je nutné je sledovat.

### **Předpisy platné v ČR**

Základním právním předpisem v oblasti ochrany ovzduší je tedy zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší a zákon č. 73/2012 Sb., o látkách, které poškozují ozónovou vrstvu, a o fluorovaných skleníkových plynech. Oba zákony předpokládají doplnění jednotlivými prováděcími předpisy ve formě nařízení vlády nebo vyhlášek Ministerstva životního prostředí (MŽP).

**Zákon č. 201/2012 Sb.**, o ochraně ovzduší, stanovuje práva a povinnosti provozovatelů zdrojů znečišťování ovzduší, nástroje ke snižování množství látek, jež znečišťují ovzduší, působnost správních orgánů a opatření k nápravě a sankce.

**Zákon č. 73/2012 Sb.**, upravuje práva a povinnosti osob a působnost správních úřadů při ochraně ozónové vrstvy Země a klimatického systému Země a to před nepříznivými účinky regulovaných látek a fluorovaných skleníkových plynů. Prováděcím právním předpisem k zákonu č. 73/2012 Sb. je vyhláška č. 257/2012 Sb., o předcházení emisím látek, které poškozují ozónovou vrstvu, a fluorovaných skleníkových plynů.

### **Předpisy EU**

Řada povinností v oblasti ochrany ovzduší má svůj základ v předpisech Evropské unie. Jedním z nejdůležitějších je rámcová směrnice **2008/50/ES** o kvalitě vnějšího ovzduší a čistším ovzduší pro Evropu. Dalším podstatným předpisem je směrnice **2010/75/EU** o průmyslových emisích.

Z hlediska ochrany ozónové vrstvy Země jsou zásadními nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. **1005/2009** ze dne 16. září 2010 o látkách, které poškozují ozónovou vrstvu, v platném znění, a nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. **842/2006** ze dne 17. května 2006 o některých fluorovaných skleníkových plynech.

### **Metodické pokyny**

MŽP je ústředním orgánem státní správy v oblasti ochrany ovzduší. K zajištění metodického vedení podřízených orgánů ochrany ovzduší (Česká inspekce životního prostředí – ČIŽP, krajské úřady, obecní úřady) vydává MŽP ve Věstníku MŽP metodické pokyny.

### **Stanoviska a výklady**

V sekcích Stanoviska a Často kladené dotazy jsou uvedeny nejdůležitější výklady a stanoviska MŽP a soudů, které se týkají právních předpisů na ochranu ovzduší s jejich účinností od 1.9.2012.

### **Dokumenty**

#### **Nařízení vlády k nízkoemisním zónám**

Dne 23. března 2013 nabylo účinnosti **nařízení vlády č. 56/2013 Sb.**, o stanovení pravidel pro zařazení silničních motorových vozidel do emisních kategorií a o emisních plaketách.

**Vyhláška o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích (imisní vyhláška)**

Dne 15. října 2012 nabyla účinnosti **vyhláška č. 330/2012 Sb.**, o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích.

#### **Vyhláška o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování (emisní vyhláška)**

Dne 1. prosince 2012 nabyla účinnosti vyhláška **č. 415/2012 Sb.**, o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší.

#### Vyhláška o lodních palivech

Dne 1. října 2012 nabyla účinností vyhláška **č. 312/2012 Sb.**, o stanovení požadavků na kvalitu paliv používaných pro vnitrozemská a námořní plavidla z hlediska ochrany ovzduší.

#### Nařízení vlády o kritériích udržitelnosti biopaliv

Dne 1. listopadu 2012 nabylo účinnosti nařízení vlády **č. 351/2012 Sb.**, o kritériích udržitelnosti biopaliv.

#### Studie zaměřená na environmentální dopady stacionárních spalovacích zdrojů

Studie zaměřená na environmentální dopady stacionárních spalovacích zdrojů a stanovení jejich technických a emisních parametrů, je pak přístupná volně ke stažení.

**Zákon č. 91/2010 Sb.**, o podmínkách požární bezpečnosti při provozu komínů, kouřovodů a spotřebičů paliv, je platný od 1. 1. 2011.

### **REZZO - Registr emisí a zdrojů znečištění ovzduší**

V tomto registru je vedena evidence zdrojů ovzduší znečišťujících látek. To je v souladu se zákonem **č. 201/2012 Sb.**, o ochraně ovzduší ve znění pozdějších předpisů.

**REZZO** zdroje jsou celkem čtyři typy a jsou rozděleny na **stacionární** a **mobilní**, přičemž stacionární jsou dále děleny na kategorie podle velikosti a významu. REZZO 1-3 zahrnují stacionární zdroje, REZZO 4 pak zdroje mobilní.

Rozdělení zdrojů znečišťování ovzduší:

#### **REZZO 1 – velké stacionární zdroje znečišťování**

Stacionární zařízení ke spalování paliv o tepelném výkonu vyšším než 5 MW a zařízení zvláště závažných technologických procesů. Zde patří velké elektrárny, spalovny a další bodové zdroje. Sledují se jednotlivě. Provozovatelé těchto zdrojů jsou povinováni aktualizovat databázi každoročním odevzdáváním formulářů dle vyhlášky 415/2012 Sb. Česká inspekce životního prostředí (ČIŽP) provádí kontroly těchto údajů.

#### **REZZO 2 – střední stacionární zdroje znečišťování**

Stacionární zařízení ke spalování paliv o tepelném výkonu od 0,2 do 5 MW, jsou to zařízení závažných technologických procesů, jako jsou uhelné lomy a plochy s možností hoření, zapaření nebo

úletu znečišťujících látek. Jsou také sledovány jednotlivě. Stejně jako v REZZO 1 se data aktualizují pomocí formulářů.

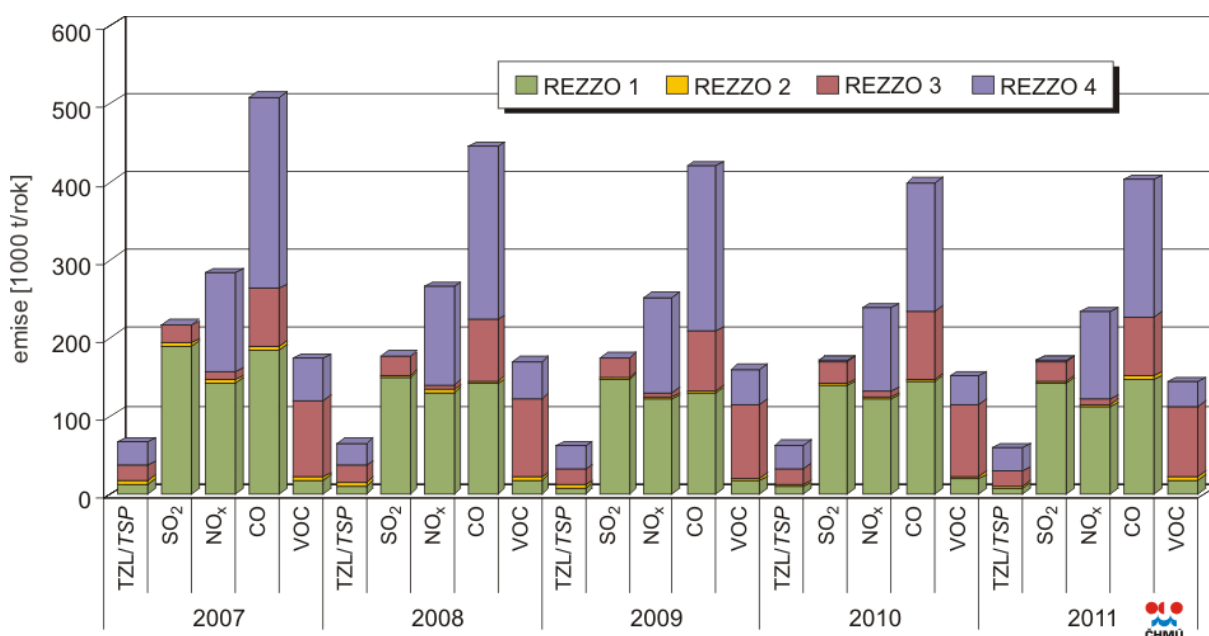
### REZZO 3 – malé stacionární zdroje znečišťování

Jsou to stacionární zařízení ke spalování paliv o tepelném výkonu nižším než 0,2 MW. Jedná se o zařízení technologických procesů, nespádajících do kategorie velkých a středních zdrojů, plochy, na kterých jsou prováděny práce, které mohou způsobovat znečišťování ovzduší, skládky paliv, surovin, produktů a odpadů a zachycených exhalátů, a jiné stavby, zařízení a činnosti, výrazně znečišťující ovzduší. Především se jedná o plošné zdroje, přičemž jsou sledovány hromadně. Emise z domácích topenišť jsou odhadovány díky informacím poskytnutým regionálními energetickými a teplárenskými závody.

### REZZO 4 – mobilní zdroje znečišťování

Jedná se o pohyblivá zařízení se spalovacími nebo jinými motory, zejména silniční motorová vozidla, železniční kolejová vozidla, plavidla a letadla. Informace o emisích z mobilních zdrojů jsou získávány z Centra dopravního výzkumu (CDV).

Na Obr. 1.1 je uvedeno porovnání meziročního vývoje údajů o emisích v jednotlivých kategoriích v letech 2007–2011 v ČR.



**Obr. 1.1** Porovnání meziročního vývoje údajů o emisích v jednotlivých kategoriích v letech 2007–2011 v ČR



V Tab. 1.4 a v 0 jsou uvedeny přehledy imisních limitů a mezí tolerance, horních a dolních mezí pro posuzování, cílových imisních limitů a dlouhodobých imisních cílů a cílové imisní limity a dlouhodobé cíle pro ochranu zdraví, cílový imisní limit v městských pozadřových lokalitách pro pevné částice velikosti 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ) pro ochranu ekosystémů a vegetace jednotlivých škodlivých látek.

**Tab. 1.4** Přehledy imisních limitů a mezí tolerance, horních a dolních mezí pro posuzování, cílových imisních limitů a dlouhodobých imisních cílů pro rok 2011 a cílové imisní limity a dlouhodobé cíle pro ochranu zdraví jednotlivých škodlivých látek.

<i>Znečišťující látka</i>	<i>Doba průměrování</i>	<u>Imisní limity LV pro ochranu zdraví</u>		<i>Hodnota imisního limitu [<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>] LV</i>
		<i>Mez pro posuzování [<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>]</i>		
		<i>Dolní LAT</i>	<i>Horní UAT</i>	
<i>SO<sub>2</sub></i>	1 hodina	-	-	350, max. 24 x za rok
	24 hodin	50, max. 3x za rok	75, max. 3x za rok	125, max. 3 x za rok
<i>PM<sub>10</sub></i>	24 hodin	20, max. 7x za rok	30, max. 7x za rok	50, max. 35x za rok
	kalendářní rok	10	14	40
<i>NO<sub>2</sub></i>	1 hodina	100, max. 18x za rok	140, max. 18x za rok	200, max. 18x za rok
	kalendářní rok	26	32	40
<i>Pb</i>	kalendářní rok	0,25	0,35	0,50
	maximální denní			
<i>CO</i>	8h. klouzavý průměr	5 000	7 000	10 000
	kalendářní rok	2	3,5	5

<i>Znečišťující látka</i>	<i>Doba průměrování</i>	<u>Cílové imisní limity a dlouhodobé imisní cíle</u>			<i>Termín dosažení cílového imisního limitu TV</i>	<i>Dlouhodobý imisní cíl [<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>]</i>
		<i>Mez pro posuzování [<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>]</i>		<i>Hodnota cílového imisního limitu TV [<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>]</i>		
		<i>Dolní LAT</i>	<i>Horní UAT</i>			
<i>O<sub>3</sub></i>	maximální denní			120, 25x		
	8h klouzavý průměr	-	-	v průměru za 3 roky	31.12.2009*	120
<i>Cd</i>	kalendářní rok	0,002	0,003	0,005	31.12.2012	-
<i>As</i>	kalendářní rok	0,0024	0,0036	0,006	31.12.2012	-
<i>Ni</i>	kalendářní rok	0,010	0,014	0,020	31.12.2012	-
<i>BaP</i>	kalendářní rok	0,0004	0,0006	0,001	31.12.2012	-
<i>PM<sub>2,5</sub></i>	kalendářní rok	12	17	25	31.12.2014	-

\*Dodržování cílových hodnot ozónu bude posuzováno od uvedeného data. To znamená, že rok 2010 bude prvním rokem, z něhož se použijí údaje pro výpočet hodnot v následujících třech letech.

**Tab. 1.5** Cílové imisní limity v městských pozadových lokalitách pro PM<sub>2,5</sub> pro ochranu ekosystémů a vegetace jednotlivých škodlivých látek.

<b>Cílový imisní limit v městských pozadových lokalitách pro PM<sub>2,5</sub></b>				
<i>Znečišťující látka</i>	<i>Doba průměrování*</i>	<i>Cílový imisní limit* [μg/m<sup>3</sup>]</i>		
<i>PM<sub>2,5</sub></i>	roky 2013, 2014 a 2015	20		

<b>Cílový limit pro ochranu ekosystémů a vegetace</b>				
<i>Znečišťující látka</i>	<i>Doba průměrování</i>	<i>Mez pro posuzování [μg/m<sup>3</sup>]</i>		<i>Hodnota imisního limitu [μg/m<sup>3</sup>] LV</i>
		<i>Dolní Lower LAT</i>	<i>Horní Upper UAT</i>	
<i>SO<sub>2</sub></i>	rok a zimní období (1.10.-31.3.)	8	12	20
<i>NO<sub>x</sub></i>	kalendářní rok	19,5	24	30

<i>Znečišťující látka</i>	<i>Časový interval</i>	<i>Dlouhodobý imisní cíl [μg/m<sup>3</sup>.h]</i>	<i>Hodnota cílového imisního limitu k 31.12.2009** [μg/m<sup>3</sup>.h]</i>
<i>O<sub>3</sub></i>	AOT40, vypočten z 1 h hodnot v období květen-červenec	6 000	18 000, průměr za 5 let

\*Cílový imisní limit pro PM<sub>2,5</sub> je stanoven pro rok 2015 a je vyjádřen jako průměr ročních průměrných úrovní znečištění ovzduší PM<sub>2,5</sub> za roky 2013-2015 v městských pozadových lokalitách v aglomeracích a dalších městských oblastech s počtem obyvatel vyšším než 100 000.

\*\*Dodržování cílových hodnot ozónu bude posuzováno od uvedeného data. To znamená, že rok 2010 bude prvním rokem, z něhož se použijí údaje pro výpočet dodržování hodnot v následujících 5 letech.

Pozn.: AOT40 znamená součet rozdílů mezi hodinovou koncentrací větší než 80 μg/m<sup>3</sup>, což je rovno 40 ppb a hodnotou 80 μg/m<sup>3</sup> v dané periodě užitím pouze hodinových hodnot změřených každý den mezi 8:00 a 20:00 SEČ.



## Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Atmosféra, troposféra, typy znečištění, složení vzduchu, vyjádření hmotnostní koncentrace škodliviny, emise, imise a jejich limity, legislativa k ovzduší (zákon č. 201/2012 Sb.), REZZO.



## Otázky k probranému učivu

Otázka 1.1 Co znamená REZZO? Popište.

Otázka 1.2 Co nazýváme IH<sub>k,d,r</sub>?

### 1.3 Odběr plynných vzorků

Správný odběr plynných vzorků je nutný pro provedení správných a přesných analýz ovzduší. Je nutné mít na paměti, že plynný vzorek většinou obsahuje **fázi plynnou, prachové částice a také kapalnou fázi** (kapičky, kapalinu na tuhé fázi-prach a podobně).

Obsah mikrokomponent v plynné fázi je variabilní v čase a prostoru a záleží víceméně na sérii měření. Nejčastěji je prováděno vzorkování u zdroje, které je velmi snadné. Jedná se o odběr plynných vzorků do vzorkovnic z pohledu emise. Vzorkování ve volné krajině je pak vzorkování imisní. Nesmírně důležitá je volba vzorkovacích bodů v krajině, či v místě odběru (místnost atd.), vzorkování v rámci časové periody, vliv vlhkosti, povětrnostní situace, srážky a sluneční svit. To vše ovlivní výsledek stanovení a je nutné brát zřetel na správné vzorkování.

K odběru vzorků jsou používány plynové vzorkovnice. **Plynové vzorkovnice** jsou z různých materiálů, například skla, kovu, plastu, kombinace plast-kov, apod. Plynové vzorkovnice je nutné nejprve propláchnout cca 10x objemem vzorkovaného plynu. Nutné je použít evakuované vzorkovnice nebo ochranný plyn a kohouty, či septa. Velmi důležitá je korekce rozdílu teplot při odběru a v laboratoři. Je nutné dbát a zabránit kontaminaci vzorku plynem při vyšším tlaku v laboratoři a také dávat pozor na absorpci na mazacím tuku, na kohoutu, či teflonovém kohoutu.

#### Technika odběrů

Vzorky jsou odebírány do:

- a) *plastových vaků* (PVC, Teflon, Tedlar – PVFluorid, ...), což jsou vaky kombinující plast s Al folií, kdy je zamezeno reakci odebíraného plynu se světlem. Odběrové vaky jsou určeny pro odběr plynných vzorků a jejich krátkodobé uskladnění viz Obr. 1.2.



**Obr. 1.2** Plastový vak na odběr plynných vzorků

Jednotlivé typy vaků jsou vhodné pro odběr a uskladnění různých látek. Dříve byly často používány na odběry plynů k analýzám tzv. „tedlarové“ vaky. Hlavním výrobcem tedlarových filmů na tyto vaky byla firma DuPont, která v roce 2009 oznámila, že brzy ukončí výrobu tohoto filmu pro jejich výrobu. Níže jsou pro ukázkou uvedeny další filmy, kterými jsou vyráběny vaky na odběr plynů.

Jedná se například o:

**FlexFilm:** výborná skladovací stabilita pro širokou škálu těkavých organických látek (TOL), dobrá skladovací stabilita pro CO, CO<sub>2</sub> a methan, akceptovatelná stabilita pro některé látky se sírou. Ekonomické řešení.

**Kynar:** výborná skladovací stabilita pro širokou škálu těkavých organických látek (s výjimkou ketonů a acetátů), dobrá skladovací stabilita pro CO, CO<sub>2</sub> a methan, dobrá 24-hodinová skladovací stabilita pro některé látky se sírou.

**FlexFoil Plus:** ultračisté vaky s nízkým pozadím, výborná skladovací stabilita těkavých organických látek, vak, který umí zadržet H<sub>2</sub>S - 48-hodinová skladovací stabilita pro H<sub>2</sub>S, COS (karbonylsulfid), methyl- a ethylmerkaptan, výborný pro látky citlivé na světlo.

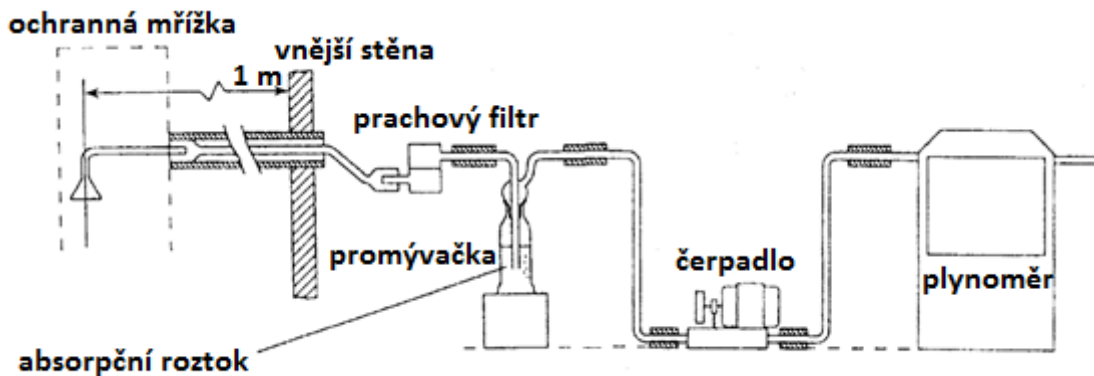
**FluoroFilm:** vak s velmi nízkým pozadím těkavých organických látek, ale s horší uskladňovací stabilitou (plyn nutno analyzovat do maximálně 24 hodin), film je velmi inertní a mechanicky pevný.

Plnění do plastových vaků lze provést i pomocí čerpadla, a to manuálně nebo pneumaticky (musí být zajištěn okolo místa odebírání podtlak). Plastové vaky mají nízkou hmotnost, je zaručena snadná kontrola plnění. Nevýhodou je omezená možnost čištění, především pro opakované použití.

- b) *nerezových kontejnerů*. Ty mají leštěný vnitřní povrch. Slouží i pro odběr ke stanovení těkavých uhlovodíků.
- c) *plynotěsných stříkaček s kohoutem (tzv. myš)*.

### **Úprava vzorku**

Odebrané vzorky plynů je nutné upravit před provedením analýz. Stanovení se však často provádí přímo bez úpravy vzorku, kdy se plyn pouze vytlačí do plynového (GC) chromatografu, popřípadě kyvety pro spektrální analýzu. Další možností je vysátí či vytlačení přes promývačku s absorpčním roztokem a provedení analýzy na mokré cestě. Jednou z dalších technik je **prekoncentrace** (možno i přímo při odběru), například prosáváním přes sorbent (C-18 a podobně). Velmi často se ovšem používá odběrová aparatura pro absorpci plynné škodliviny z ovzduší (Obr. 1.3). Ta je vyrobena z inertního materiálu. Kvůli omezení sopce na trubicích, nelze použít pryžové hadice, především při stanovení SO<sub>2</sub>.



**Obr. 1.3** Odběrová aparatura pro absorpci plynné škodliviny z ovzduší

### Záchyt prachových částic

Velmi důležité při odběru plynných vzorků je dbát na **záchyt prachu či prachových částic**, kdy se zachytí i kapičky, které jsou ve vzduchu v kapalně fázi. Prach a kapalná fáze pak vytvářejí **aerosol**. Jednotlivé částice aerosolu se dělí následovně:

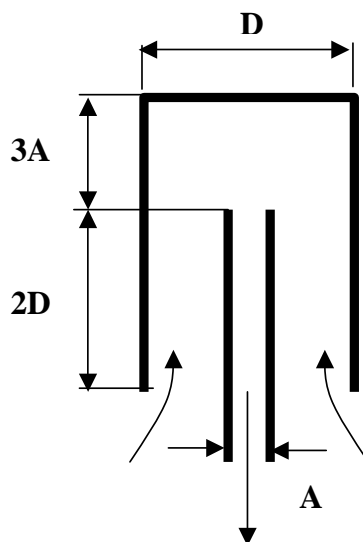
1. částice sedimentující – jedná se o částice průměru  $> 30 \mu\text{m}$ ,
2. částice suspendované – to jsou částice průměru  $< 30 \mu\text{m}$ , které zůstávají dlouhodobě v atmosféře,
3. kondenzační jádra, což jsou částice průměru  $0,01-0,1 \mu\text{m}$  (kondenzační centra pro přesycené páry v atmosféře),
4. aglomeráty, což jsou částice složené z malých částic.

Záchyt prachových částic se děje nejčastěji přes filtr prosáváním vzduchu nebo čerpadlem. Filtrem mohou být *skleněná vlákna* či *porézní polymery*. Nástavec sondy pro oddělení hrubých částic je možné vidět na Obr. 1.4 i s popisem, včetně rovnice pro výpočet vnějšího průměru sondy. V 0 jsou uvedeny typy filtrů pro odběr plynných vzorků. Naši dodavatelé v ČR dodají jakýkoliv typ filtrů, včetně filtrů membránových.

**Tab. 1.6** Typy filtrů pro odběr plynných vzorků.

materiál	zkratka	obvyklá velikost pórů	hlavní výhody	aplikace
Směs methylesterů celulózy	MCE nebo MEC	0,45 μm 0,8 μm 1,2 μm 5,0 μm	Hydrofilní lehce rozpustné pro atomovou absorpční analýzu Vhodné pro transmisní světelnou mikroskopii	Analýza kovového prachu Azbest a umělá vlákna
Polyvinylchlorid čistý polymer GLA-5000	PVC nebo PH- PVC	0,5 μm 0,8 μm 5,0 μm	Hydrofóbní Neoxidují povrch Neobsahují křemík Nízký obsah popela Nízká vlastní hmotnost pro gravimetrické analýzy	Gravimetrické analýzy Hexavalentní chróm
Polytetrafluorethylen	PTFE	0,5 μm 1,0 μm 2,0 μm 5,0 μm	Hydrofóbní Inertní pro rozpouštědla, kyseliny a zásady, autoklávovatelné	Alkalické prachy Polyjaderné aromáty Pesticidy Isokyanáty
Polykarbonát	PC	0,3 μm 0,4 μm 0,8 μm	Hydrofobní mikroskopicky hladký povrch přímé póry extrémně tenký (10 až 20 μm) a transparentní autoklávovatelné	Elektronová rastrovací mikroskopie Azbestová vlákna
Stříbro	Ag	0,45 μm 0,8 μm	Široká kompatibilita rozpouštědel vyšší teplotní tolerance autoklávovatelné jednotná pórovitost a tloušťka	Bróm Azbest metodou transmisní elektronové mikroskopie Křemík rentgenovou difrakcí
Skleněné vlákno	GF nebo FG	jmenovitá hodnota 1,0 μm	Částečně hydrofobní vyšší teplotní tolerance autoklávovatelné vysoký záchyt částic	Pesticidy Ethylenglykol Hrubá gravimetrie Isokyanáty
Křemenné vlákno	QZ	jmenovitá hodnota 1,2 μm	Stejný jako skleněné vlákno autoklávovatelné Nízká úroveň obsahu kovů vysoká teplota 300 ° C	Plyny Aerosoly PM10 Dieslové částice
Celulóza	CEL	nominální	Autoklávovatelné jednotná tloušťka bez popela (Typ 40)	AA HPLC

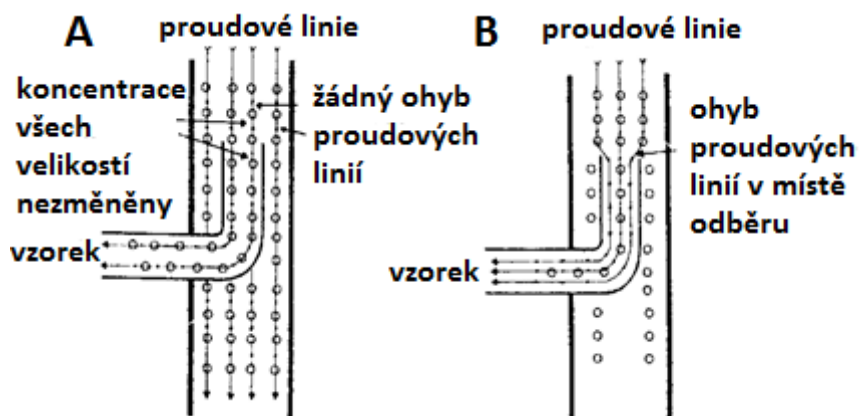
Záchyt prachových částic lze provést pomocí: **cyklónu**, kdy vzduch v komůrce rotuje a větší částice se usazují na stěnách (předběžné oddělení hrubých částic), **impaktorů**, kdy dochází k frakcionaci prachových částic podle velikosti, **izokinetickým dávkováním**, kdy moment hybnosti částic je stejný, tedy vzorek je odebírán při stejné lineární rychlosti jako je rychlost hlavního proudu a **neizokinetickým dávkováním**, kdy rychlost odběru je vysoká (viz Obr. 1.5). Platí pak rovnice:



**Obr. 1.4** Nástavec sondy pro oddělení hrubých částic i s popisem, včetně rovnice pro vnější průměr sondy

$$D = \sqrt{A^2 + \frac{72 \cdot F_t \cdot \eta_A}{\pi \cdot (\rho_S - \rho_A) \cdot g \cdot d^2}}$$

kde  $D$  je vnější průměr sondy,  $A$  je vnitřní průměr sondy,  $d$  je maximální průměr sférických částic,  $F_t$  je průtok nasávaného vzduchu,  $\eta_A$  je viskozita nasávaného vzduchu,  $\rho_S$  je hustota sférické částice,  $\rho_A$  je hustota vzduchu a  $g$  je tíhové zrychlení [9,81 m/s<sup>2</sup>].

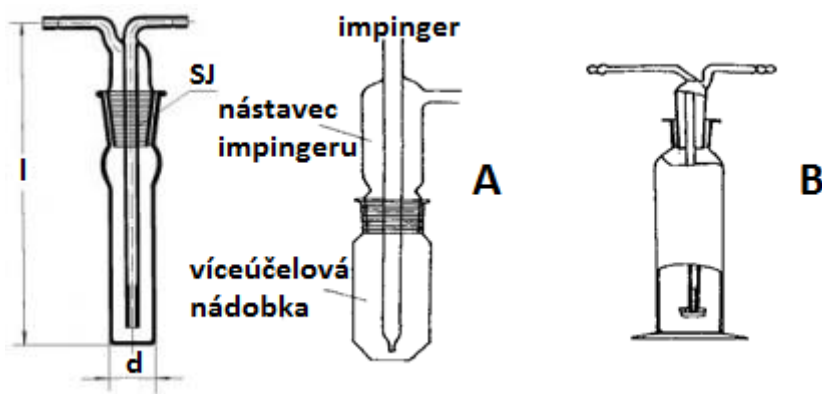


Obr. 1.5 Izokinetické (A) a neizokinetické (B) vzorkování

### Depozice škodlivin na zemský povrch

Depozice škodlivin na zemský povrch je nesmírně důležitá pro odhad odstraňování škodlivin z ovzduší. K tomu slouží například **srážkoměry**, což jsou nádoby obvodu 9,5 cm, umístěné jeden měsíc na daném odběrném místě. Tyto nádoby zachycují maximálně částice > 30  $\mu\text{m}$ . Nádoby rovněž umožňují depozici při suchém a mokřém počasí a to pomocí zařízení, které nádobu uzavře, nebo otevře při dešti.

K záchytu plyných složek slouží absorpce v roztoku, měření prosátého vzduchu a takzvaný **impinger** (Obr. 1.6), což je tryska, která vede vzorek na destičku smočenou absorpční kapalinou.

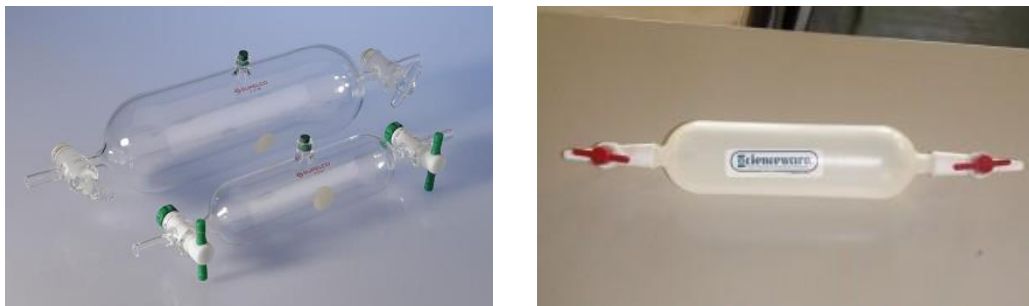


Obr. 1.6 Impingery na odběr plyných vzorků

Některé škodliviny jsou zachyceny na filtru impregnovaném absorpčním roztokem s  $\text{SO}_2$ , nebo na filtru s roztokem KOH a glycerinu organické kyseliny, popřípadě na teflonové síťce s NaOH a TEA.



Další zařízení na odběr plyných vzorků představují „odběrové myši“ (Obr. 1.7), které jsou vhodné pro odběr a transport plyných vzorků. Pro analýzu vzorku škodliviny se přes ventil nebo septum odebírá potřebný díl vzorku, který je analyzován zpravidla metodou GC.



**Obr. 1.7** Odběrové myši pro odběr plyných vzorků (vlevo skleněné, vpravo z PVC)

Plynová pipeta s pístem (Obr. 1.8) je určená pro odběr a dočasné uskladnění plynu. Po otevření ventilu je vytažením rukojeti nasáván plyn. Zařízení slouží i jako dočasná nádoba na uskladnění plynového vzorku. Zařízení je vhodné pro odběr tlakových plynů a pro odběr za atmosférického tlaku (například pro odběr kontaminovaného ovzduší).



**Obr. 1.8** Pipeta s pístem pro odběr plynu, délky 400 mm, nerezový materiál

Kovové cylindry (Obr. 1.9) se vyrábí z nerezové oceli, uvnitř elektrolyticky leštěné, popřípadě potažené vrstvičkou teflonu. Odolávají tlaku 120 bar, některé až 340 bar. Na koncích jsou vybaveny ventily, mohou mít vsazené i septum. Dostupné objemy jsou tyto: 40, 50, 75, 150, 300, 400, 500, 1 000, 2 250, 3 785 ml.



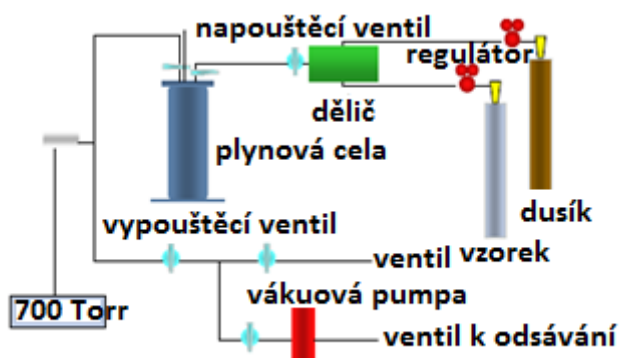
**Obr. 1.9** Kovové cylindry

Odběrová souprava OS-2 (Obr. 1.10) je určena pro odběry plynných a kapalných látek v terénu. Sonda je vyrobena z nerezové oceli v kombinaci s teflonovým těsněním a je určena pro použití v nevýbušném prostředí. Objem odebraného vzorku je cca 400 ml. Odebraný vzorek je možno dopravovat do laboratoře přímo v sondě.

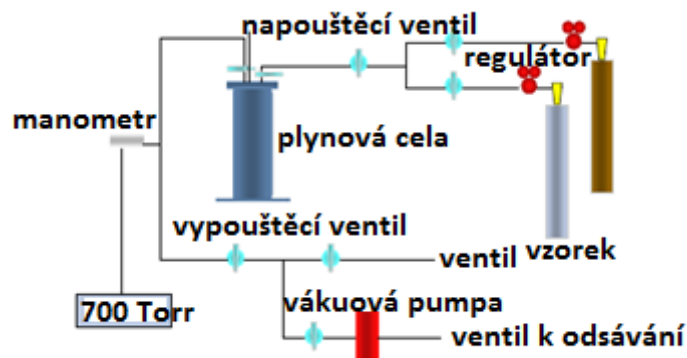


**Obr. 1.10** Odběrová souprava OS-2 pro odběr plynů a kapalin

Na Obr. 1.11 a Obr. 1.12 jsou znázorněny vzorkovací systémy pro standardní plyny a jen pro čistý vzorkovací systém, a to sestava s přerušováním toku plynu – Stop flow.



**Obr. 1.11** Vzorkovací systém pro standardní plyny (sestava s přerušováním toku plynu – Stop flow)



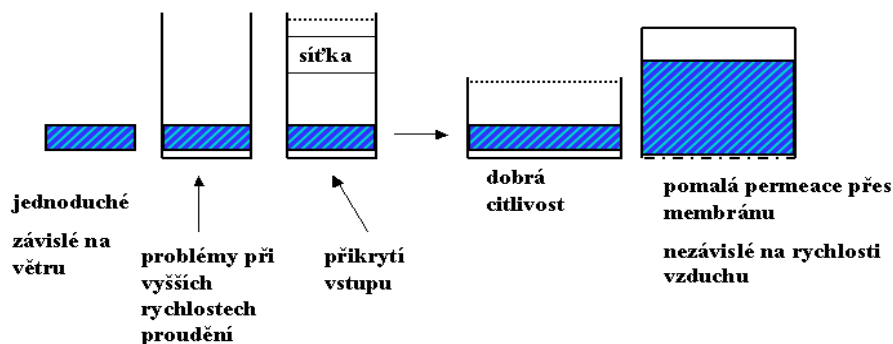
**Obr. 1.12** Vzorkovací systém (sestava s přerušováním toku plynu – Stop flow)

### Sorpce na tuhé fázi




**Sorpce plynů na tuhé fázi**, v rámci procesu zachytu plynné fáze ze znečištěného ovzduší, zahrnuje sorpci na sorbenty a filmy kapalin, které jsou zachyceny na nosiči. Film na pevném nosiči je pak alternativou především pro zachycení organických kontaminantů. Pevnými nosiči mohou být: materiály na bázi silikagelu, zeolity, aktivní uhlí, či polymerní sorbenty, například Tenax TA (polymerní 2,6-difenyl-p-fenylenoxid), Porapak a XAD (kopolymerní styren-divinylbenzenu), či polyuretanová pěna.

Zachycení velmi těkavých látek lze provést sušením vzduchu před sorpcí, například pro uhlovodíky na nosiči  $Mg(ClO_4)_2$ . Jako uhlovodíky jsou používány sloučeniny s funkčními skupinami typu: C=O, -O-, -CN, -NO<sub>2</sub>. Další látkou na zachycení plynných zplodin z ovzduší je uhličitán draselný. Možná je také sorpce za snížené teploty, a to chlazení suchým ledem, nebo kapalným dusíkem. Důležité je sledovat hlavně u zachycování plynů na tuhé fázi kapacitu kolony. Příliš velké množství analytu vede k překročení kapacity kolony a část analytu není zachycena, což znamená špatné stanovení. V praxi je to řešeno tak, že poslední třetina kolony obsahuje méně jak 10 % analytu. Po odběru je provedena následná desorpce vhodným rozpouštědlem, čímž je získán desorbát, který vstupuje na analýzu přes GC chromatografii (viz Obr. 2.25), popřípadě je desorpce provedena teplotně, kdy je sorpční trubice součástí toku MF a následně je ohřáta.

Dalším používaným vzorkovačem na plynnou fázi je **denuder**. Jedná se o tenkou trubici, jejíž vnitřní povrch obsahuje sorpční materiál, kterým je prosáván znečištěný vzduch, ve kterém je přítomen stanovovaný analyt, jenž se zachytí, ale nezachycuje se na aerosolu. **Pasivní vzorkovače** (Obr. 1.13) jsou takové, kdy vzorek se k sorpčnímu materiálu dostává pouze difúzí. Výhodou je jednoduchost zařízení, dá se postavit kamkoliv, není třeba elektrické čerpadlo. Pasivní vzorkovače mohou být využity jako osobní dozimetry (pracovní hygiena), a podobně.



**Pasivní vzorkovače jsou závislé na tlaku, vlhkosti, ...**

-  sorpční médium
-  ochranný kryt propustný pro analyt
-  polymerní membrána

**Obr. 1.13** Pasivní vzorkovače



## Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Odběr plynných vzorků (typy vzorkovnic), úprava vzorku, izokinetické a neizokinetické dávkování a vzorkování, „myš“, sorpce na tuhé fázi, pasivní vzorkovače.



## Otázky k probranému učivu

- Otázka 1.3 Popište nejčastější typy filtrů pro odběr plynných vzorků.
- Otázka 1.4 Co je impinger?
- Otázka 1.5 Popište princip pasivních vzorkovačů.

## 1.4 Stanovení sloučenin síry v ovzduší

Síra je biogenní prvek a její toxicita závisí na konkrétní sloučenině – některé sloučeniny síry jsou velmi jedovaté, jiné prakticky netoxické.

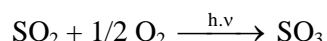
Mezi důležité a hlavní složky síry v ovzduší patří oxid siřičitý, sírový, sulfan, thioly a další organické látky na bázi síry.

### 1.4.1 Oxid siřičitý

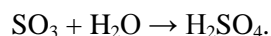
Oxid siřičitý tvoří hlavní součást znečištění ovzduší. Největší část vzniká ze spalovacích pochodů. Přibližně z 95 % při spalování tuhých paliv přejde přítomná síra na SO<sub>2</sub>. U kapalných paliv pak přejde na SO<sub>2</sub> prakticky skoro 100 % spalovaného podílu. Oxid siřičitý bývá ve spalinách rovněž částečně oxidován na oxid sírový, a proto je v kouřových plynech z elektráren poměr mezi SO<sub>3</sub> a SO<sub>2</sub> 1:40 až 1:80. SO<sub>2</sub> je bezbarvý plyn, ostrého štiplavého pachu, bodu varu -10,2 °C. Je rozpustný ve vodě, alkoholu, chloroformu a etheru.

SO<sub>2</sub> se vyskytuje v emisích a jeho obsah v ovzduší je trvale monitorován. Dráždí horní cesty dýchací, při vysoké expozici může způsobit až smrt zástavou dechu, nebo způsobit křeče hlasivek. V trvalé koncentraci do 25 ppm nepůsobí škodlivě, do koncentrace 50 ppm je snesitelný; NPK-P pro SO<sub>2</sub> je 20 mg/m<sup>3</sup> (mezí koncentrace), pro běžné ovzduší je dovolená koncentrace **0,50 g/m<sup>3</sup>**. To odpovídá hodnotě **IH<sub>k</sub>**, hodnota **IH<sub>a</sub>** je **0,15 mg/m<sup>3</sup>**. V ČR jsou tyto hodnoty poměrně vysoké. V roce 1995 byla produkce SO<sub>2</sub> na jednoho člověka cca 110 kg. Velmi nepříjemné je obecně vnímání oxidů síry především u astmatiků. Vlivem nepříznivých povětrnostních podmínek, což je skoro většina ČR, jsou dovolené limity u SO<sub>2</sub> často překračovány, hlavně v zimních měsících (inverze).

Oxid siřičitý časem přechází fotochemickou či katalytickou reakcí na oxid sírový.



Oxid sírový, který takto vznikne, je hned hydratován vzdušnou vlhkostí na aerosol kyseliny sírové:



Rychlost první reakce je funkcí povětrnostních podmínek, tedy teploty a slunečního svitu. Rychlost reakce závisí i na přítomnosti katalyzujících látek a podobně. Do jedné hodiny bývá z ovzduší odstraněno díky této reakci cca 0,1-2 % SO<sub>2</sub>. Vznikající kyselina sírová pak může reagovat s alkalickými částicemi prašného aerosolu na sírany, které se usazují na zemský povrch a jsou vymývány srážkami z ovzduší. Avšak není-li dostatek alkalických částic v ovzduší, je hodnota pH nižší než 4. Vznikají kyselá deště, které uvolňují z půdy hlinité a další ionty (Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>

atd.), čímž jsou poškozovány půdní mikroorganismy. Ve velmi závažných případech a při haváriích je absorbováno velké množství SO<sub>3</sub> do vody, dochází tedy ke znečištění vody a k úhynu ryb.

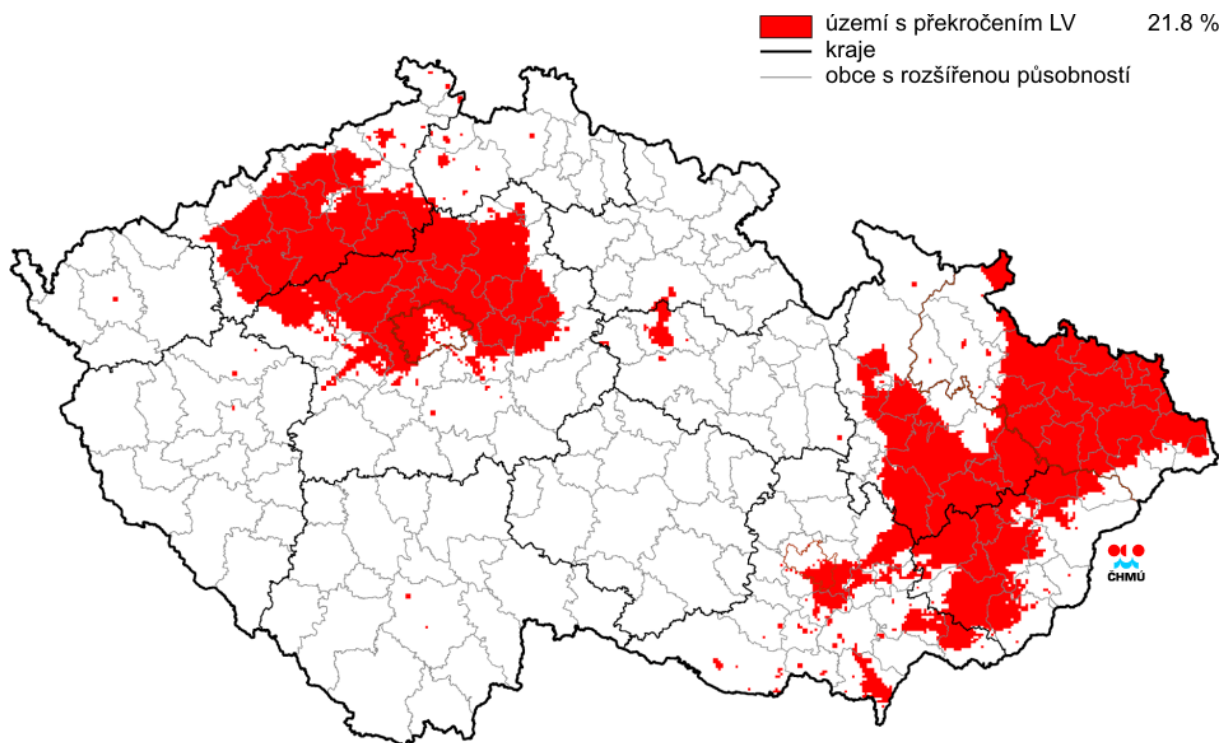
V Tab. 1.7 jsou pro příklad uvedeny hodinové, denní, čtvrtletní a roční imisní charakteristiky oxidu siřičitého za rok 2011 pro jednotlivé lokality Ostravy (zdroj ČHMÚ).

Na Obr. 1.14 lze vidět vyznačení oblastí se zhoršenou kvalitou ovzduší vzhledem k imisním limitům pro ochranu zdraví pro rok 2011 obecně pro škodliviny v ovzduší. Je patrné, že nejhorší situace je na severu Moravy, severu Čech a také částečně ve středních Čechách.

**Tab. 1.7** Hodinové, denní, čtvrtletní a roční imisní charakteristiky oxidu siřičitého za rok 2011 pro lokality Ostravy, zdroj ČHMÚ.

rok	2011
kraj	Moravskoslezský
okres	Ostrava-město
látka	Oxid siřičitý – SO <sub>2</sub>
jednotka	µg/m <sup>3</sup>
hodinové LV	350,0
hodinové MT	0,0
hodinové TE	24
denní LV	125,0
denní MT	0,0
denní TE	3

kód MP	organizace	typ měřicího programu	hodinové hodnoty				denní hodnoty				čtvrtletní hodnoty				roční hodnoty		
	identifikace ISKO		max.	25 MW	VoL.	50 % KV	max.	4 MW	VoL.	50 % KV	X1q.	X2q.	X3q.	X4q.	X	S	N
	lokality	metoda	datum	datum	VoM	98 % KV	datum	datum	95 % KV	98 % KV	C1q.	C2q.	C3q.	C4q.	XG	SG	dv
TOFFA	ČHMÚ (1061) Ostrava-Fifejdy	automatizovaný měřicí program UVFL	2234,3	312,9	19	4,8	408,3	64,8	2	6,1	14,9	7,2	11,4	12,7	11,5	26,15	365
			22.9.	23.9.	19	53,8	22.9.	27.10.	34,8	56,5	90	91	92	92	6,5	2,54	0
TOMHK	ZÚ, SMOva (1649) Ostrava-Mariánské Hory	kombinované měření UVFL	1222,4	74,0	5	5,5	209,6	34,5	1	6,3	11,2	7,4	9,3	8,1	9,0	11,98	358
			29.9.	24.2.	5	34,6	29.9.	15.10.	22,1	28,8	90	91	86	91	7,6	1,60	6
TOPOM	ČHMÚ (125) Ostrava-Poruba/ČHMÚ	manuální měřicí program IC	-	-	-	-	42,0	35,5	0	1,9	8,2	2,8	2,0	4,0	4,3	6,68	362
			-	-	-	-	24.2.	15.11.	19,3	32,4	90	69	91	92	2,2	3,01	1
TOPRA	ČHMÚ (1410) Ostrava-Přivoz	automatizovaný měřicí program UVFL	4317,5	313,2	19	6,4	660,3	100,1	3	8,2	17,5	7,0	17,4	16,3	14,6	39,02	364
			23.9.	1.10.	19	56,7	22.9.	18.10.	41,8	59,7	90	91	91	92	8,2	2,50	1
TOREK	ZÚ, SMOva (1650) Ostrava-Radvanice ZÚ	kombinované měření UVFL	226,8	144,0	0	18,4	102,8	80,8	0	21,8	35,7	20,2	25,4	30,1	27,8	16,99	339
			9.9.	29.12.	0	97,4	8.9.	14.1.	62,6	72,2	65	91	78	85	23,4	1,80	6
TOZRA	ČHMÚ (1064) Ostrava-Zábřeh	automatizovaný měřicí program UVFL	551,0	80,7	1	4,3	64,6	45,4	0	5,3	13,0	6,5	5,6	6,6	7,9	8,85	363
			19.9.	24.2.	1	45,8	19.9.	20.9.	27,2	40,3	90	90	91	92	5,5	2,23	1

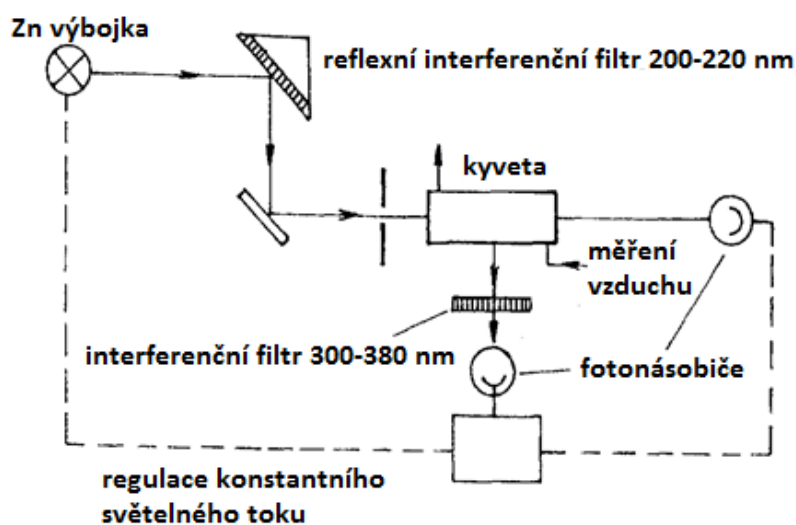


**Obr. 1.14** Vyznačení oblastí se zhoršenou kvalitou ovzduší vzhledem k imisním limitům pro ochranu zdraví, rok 2011

**Stanovení SO<sub>2</sub> v ovzduší lze provést těmito metodami:**

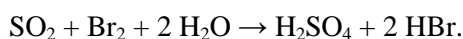
- a) fluorimetricky,
- b) coulometricky,
- c) fotometricky dle metody West-Gaeke,
- d) titračně,
- e) dalšími metodami.

a) **Princip stanovení SO<sub>2</sub> fluorimetricky** je založen na excitaci molekul SO<sub>2</sub> silným UV zářením při 190-230 nm, kdy dochází k emisi fluorescenčního záření do základního stavu při 240-420 nm. Maximum vlnové délky stanovení je pak při 320 nm (při vysokém rozlišení lze stanovit až 250 čar). Intenzita fluorescence je přímo úměrná koncentraci oxidu siřičitého ve vzduchu. Je možné stanovit okamžité koncentrace LOD už od 2 µg/m<sup>3</sup>. Schéma fluorimetrického monitoringu lze vidět na Obr. 1.15. Stanovení je vysoce selektivní. Stanovení SO<sub>2</sub> fluorimetricky prakticky ruší jen aromatické uhlovodíky, které je možné odstranit katalytickým spalováním, popřípadě v permeační trubici. Pulzní výbojka vydává 10 pulsů/sekundu (vykazuje vyšší životnost proti kontinuální výbojce). Fluorescenční záření je měřeno po průchodu interferenčním filtrem, který je umístěn v úhlu 90 ° k dopadajícímu záření.

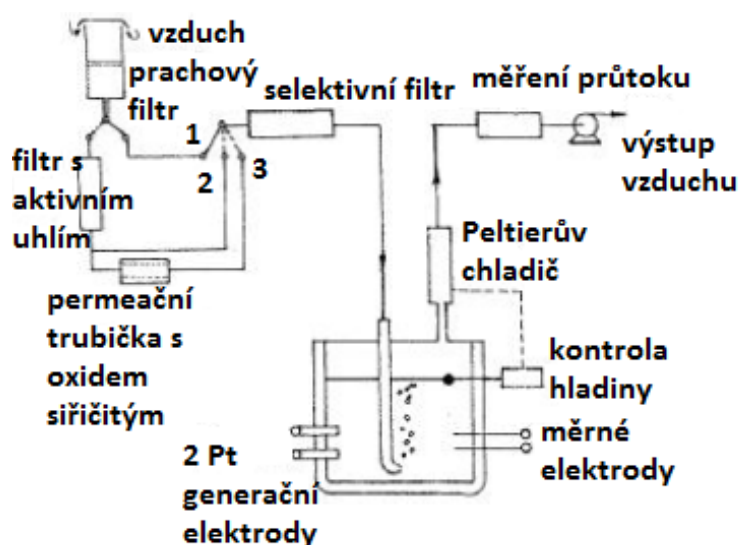


Obr. 1.15 Fluorimetrický monitoring SO<sub>2</sub> v ovzduší

b) **Coulometrické stanovení SO<sub>2</sub>** je založeno na zjišťování krátkodobých koncentrací SO<sub>2</sub> v ovzduší (mez stanovitelnosti je > 20 µg/m<sup>3</sup>) jeho probubláváním vodným roztokem, který obsahuje Br<sub>2</sub>, KBr a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Stanovení je popsáno touto reakcí:



V roztoku jsou přítomny dvě měrné elektrody (pracují biamperometricky, nebo potenciometricky) a pak dvě elektrody generační (Pt-Pt). Chemická reakce má za následek změnu redoxního potenciálu roztoku. Měrné elektrody poté dají impuls elektrodám generačním, které vyprodukují odpovídající množství bromu, čímž se systém vrátí do původního stavu. Je zaznamenán elektrický proud, kterým je uskutečňována výše uvedená reakce.

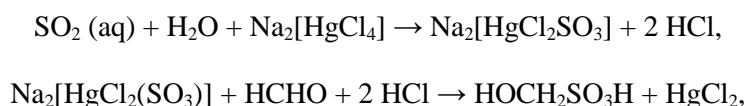


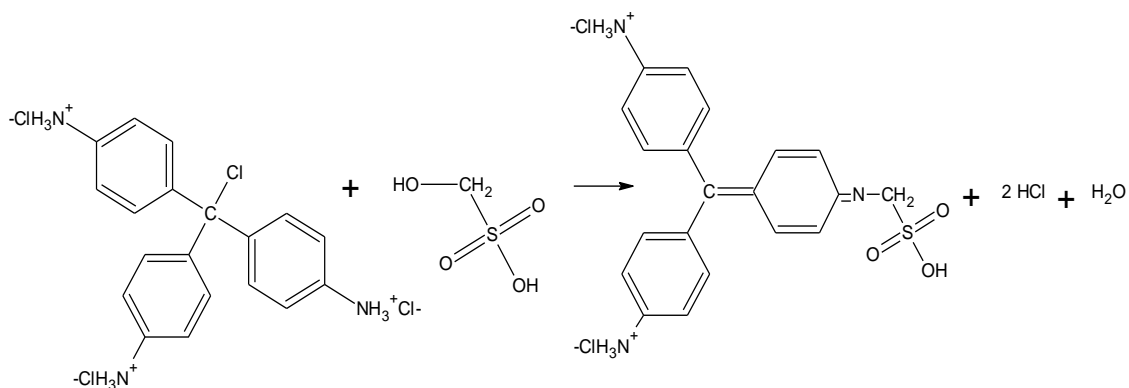
Obr. 1.16 Coulometrický monitoring SO<sub>2</sub> v ovzduší



Na Obr. 1.16 je možné vidět coulometrický monitoring SO<sub>2</sub> ve znečištěném ovzduší. Vzorek ovzduší je nasáván čerpadlem. Následně prochází přes prachový filtr do kohoutu mající tři polohy. V 1. poloze (měřicí poloha) přechází vzduch přes selektivní filtr. Tím jsou odstraněny interferující složky (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozón, chlor, oxid dusičitý). Tyto složky by mohly být oxidovány Br<sup>-</sup> ionty a mohly by způsobit negativní chybu. Musí však být odstraněny také látky, které by mohly způsobovat pozitivní chybu, tedy redukující složky (sulfan, thioly a alkyl sulfidy). K tomu jsou používány chemicky impregnované filtry, nebo zahřívána impregnovaná stříbrná síťka. Nato je vzduch veden do termostatu. Čidlem je kontrolována hladina vzduchu v nádobě pomocí Peltierova chladiče. Ve 2. poloze (nulování) je prosáván vzduch přes filtr s aktivním uhlím z důvodu odstranění reaktivních složek a poté dále postupuje jako při vlastním měření. Ve 3. poloze (cejchování) je vzorek opět prosáván přes filtr s aktivním uhlím a v permeačním zařízení je připraven standardní vzorek SO<sub>2</sub>, který směřuje do reakční nádoby. Permeační zařízení slouží jako dynamický kalibrační standard. Má tvar teflonové krátké trubice, v níž je zataven zkapalněný plyn či těkavá kapalina. Pro kalibraci oxidu siřičitého je používána 2 cm dlouhá trubice, s tloušťkou stěny menší než 1 mm. Ta je naplněna kapalným oxidem siřičitým. Stěnou trubice proniká ven určité množství plynu a při zachování konstantních podmínek (teplota, tlak atd.) je hmotnostní tok SO<sub>2</sub> konstantní. Nulování a cejchování je prováděno automaticky jednou denně. U této titrace přístroj pracuje 3 měsíce automaticky (automatické analyzátoři) bez obsluhy. Též může být využíván na stanovení NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>S, či ozonu. V ČR byly tyto přístroje známy jako **Coulografy**. Ke stanovení SO<sub>2</sub> byla využívána redukce roztoku jodu. Na velmi podobném principu dnes pracují i novější monitory. Doba měření není vyšší než několik minut.

c) **Fotometrické stanovení SO<sub>2</sub> dle metody West-Gaeke** umožňuje zjištění průměrných hodnot koncentrace SO<sub>2</sub>. SO<sub>2</sub> je absorbován ve vodném roztoku tetrachlorortuťnatanu sodného (Na<sub>2</sub>[HgCl<sub>4</sub>]) s přídavkem formaldehydu. Při reakci vzniká kyselina hydroxymethylsulfonová. Ta dále reaguje s pararosanilinem (odbarvení pomocí HCl), kdy vzniká vínově červené zbarvení, viz reakce:

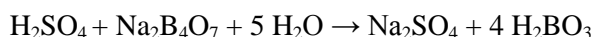
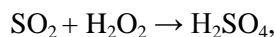




Vzduch s  $\text{SO}_2$  prochází impingerem, kde se nachází absorpční roztok  $\text{Na}_2[\text{HgCl}_4]$  s  $\text{HCHO}$ . Touto reakcí vzniká dichlorsulfitorťnatanový komplex, který je velmi stálý a nepodléhá oxidaci nejen vzdušným kyslíkem, ale i silnými oxidačními činidly, jako je ozon, oxidy dusíku, a podobně. Po odběru je odpipetováno například 2 ml roztoku do odměrné baňky objemu 10 ml. Po dokončení absorpce  $\text{SO}_2$  je k roztoku přidávána kyselina amidosulfonová ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ), kterou jsou z absorpčního roztoku odstraněny dusitanové ionty, vznikající reakcí oxidu dusíku v plynném vzorku s absorpčním roztokem. Poté je roztok formaldehydu a roztok pararosanilinu v  $\text{HCl}$  v odměrné baňce doplněn čerstvým absorpčním roztokem. Fotometricky je měřena absorbance při 560 nm po 20 minutách, kdy je přidáván pararosanilin. Nejmenší detekce je obvykle měřena při  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Metoda je vysoce selektivní. Stanovení je rušeno  $\text{NO}_2$ , plynným chlorem a sirouhlíkem. Sulfan způsobuje zákal. Další modifikací této metody je postup, jenž je založen na reakci absorpčního roztoku s fuchsinem za přítomnosti formaldehydu za vzniku intenzivního červenofialového zbarvení. Intenzita zbarvení je přímo úměrná množství  $\text{SO}_2$ . Absorbance reakčního roztoku je měřena při vlnové délce 570 nm. Tímto způsobem je možné dosáhnout meze stanovitelnosti  $50 \pm 2,0 \text{ ng}$  v 1 ml.

Místo tetrachlorortťnatanu bývá využíván při absorpci  $\text{SO}_2$  kvůli toxicitě rtuťnatých solí roztok formaldehydu a to 5,3 ml 37% formaldehydu, 2,04 g hydrogenftalátu draselného a 20 ml 0,05 mol/l chelatonu 3 do objemu 1 litru destilované vody. Před použitím je roztok zředěn 10x. Do impingeru je nadávkováno 15 ml absorpčního roztoku a při prosávání vzduchu (0,5 l/minutu) musí být absorbér chráněn před přímým sluncem. Po ukončení absorpce je přidán 0,6% roztok kyseliny amidosulfonové o objemu 1 ml a těsně před měřením pak ještě 1 ml 4,5 mol/l  $\text{NaOH}$ . Po zamíchání je přidáno 5 ml roztoku pararosanilinu (0,28 g pararosanilinu trichloracetátu ve 100 ml 1 mol/l  $\text{HCl}$ ; 133 ml tohoto roztoku je smícháno se 114 ml koncentrované  $\text{HCl}$  a doplněno do objemu 1 litru vody). Pak je vše doplněno destilovanou vodou na objem 25 ml (odměrná baňka) a po 10-15 minutách je při 580 nm změřena absorbance. Další metodou stanovení  $\text{SO}_2$  je fluorimetrické stanovení, kdy je připraveno dané množství kyseliny hydroxymethylsulfonové, která podléhá reakci s 5-aminofluoresceinem. Pokud je však jen 5-aminofluorescein rozpuštěn v methanolu a okyselen  $\text{HCl}$ , tak fluoreskuje, ale reakční produkt nikoliv.

d) **Titrační metoda SF (z francouzštiny „souffre fume“)** je vhodná ke stanovení SO<sub>2</sub> z ovzduší o koncentraci vyšší než 2 µg/m<sup>3</sup>. SO<sub>2</sub> je sorbován v impingeru do roztoku s 0,6% peroxidem vodíku v 0,2 mol/l KCl, kdy pH je nastaveno na 4,50. SO<sub>2</sub> je oxidován na kyselinu sírovou. Roztok je následně titrován 0,004 mol/l nebo 0,04 mol/l tetraboritanem sodným zpět na hodnotu pH 4,50 potenciometricky se skleněnou elektrodou, viz reakce:



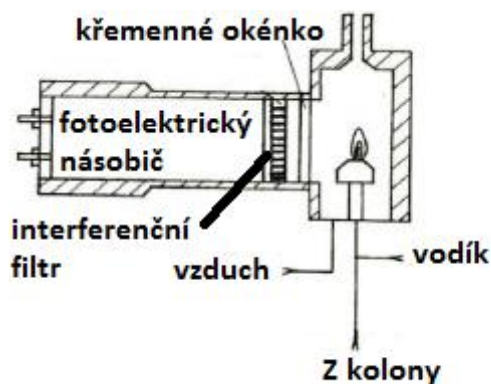
Nevýhoda stanovení spočívá v nižší selektivitě. Negativně působí i kyselé reagující složky ovzduší (oxid sírový, NO<sub>2</sub>, HCl). Výhodou této metody je rychlost, jednoduchost a reprodukovatelnost.

e) **Dalšími metodami** stanovení jsou například **plamenová emisní spektrometrie**, kdy jsou v plameni spalujícím proudící plynný vzorek stanoveny látky, které způsobují emisi světelného záření (chemiluminiscenci). Plamenový emisní spektrometr je tvořen plamenem (H<sub>2</sub>-vzduch) v uzavřené komoře opatřené štěrbinami, optickými filtry pro izolaci svazku paprsku určitého intervalu vlnových délek a fotonásobičem pro měření hustoty zářivého toku a elektronického systému k vyhodnocení signálu. Při stanovení SO<sub>2</sub> nesmí objemový zlomek této složky překročit hodnotu 5 %. Použitím vhodné separační metody, například GC kolony, jsou oddělovány jednotlivé sirmé složky ještě před vstupem do spektrometru a tím jsou získány správné výsledky analýzy. Mez detekce pro kontinuální stanovení sirmých složek v analyzované plynné směsi je asi 2.10<sup>-6</sup> µg/m<sup>3</sup>. Vhodným uspořádáním je možné tuto mez detekce snížit ještě o jeden řád. Pro stanovení SO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub> v odpadních plynech ze stacionárních zdrojů platí normovaná manuální metoda stanovení (ČSN EN 14791) a mezinárodní norma uvádějící požadované charakteristiky automatizovaných měřících metod (ČSN ISO 7935).

**Stanovení pomocí fotometrického detektoru (FPD) s chromatografií** je uvedeno na Obr. 1.17. Princip spočívá ve stanovení okamžité koncentrace SO<sub>2</sub> a dalších sirmých látek v ovzduší, stanovení celkové síry v ovzduší v kombinaci s metodou GC. Dochází k reakci náplně kolony s SO<sub>2</sub>. Při reakci dojde k excitaci molekul síry v difúzním vodíkovém plameni a je měřena emise při 394 nm. Takto lze stanovit i méně než 0,1 ppm sirmých sloučenin. Je možné využít při stanovení i látek obsahujících dusík při vlnové délce 690 nm, popřípadě fosfor (526 nm).

Další používanou **metodou je metoda pro stanovení oxidu siřičitého pomocí iontové chromatografie**. Oxid siřičitý je absorbován do vodného roztoku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> s následnou oxidací na sírany. Celkový obsah síranů, který je tvořen jednak oxidovaným SO<sub>2</sub> a dále sírany, které byly původně přítomny ve vzorkovaném plynném aerosolu, jsou pak stanoveny iontovou chromatografií. Pro stanovení obsahu síranů je používána metoda vysoceúčinné iontové chromatografie (HPIC) s kolonou anionického typu v uhličitanové formě. Stanovení není rušeno žádnými anionty ani kationty. Je-li

hodnota hmotnostní koncentrace analytu 1 mg/l, je směrodatná odchylka nižší než  $\pm 3\%$ , obvykle však nepřesahuje  $\pm 1,5\%$ .



**Obr. 1.17** Plamenově fotometrický detektor (FPD) na stanovení  $\text{SO}_2$  v ovzduší

Další metodou stanovení  $\text{SO}_2$  je například **měření kumulativních účinků  $\text{SO}_2$  gravimetricky**. Buď se může jednat o **sorpci na papírové destičky**, které jsou napuštěny  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (kumulace probíhá 30-90 dní pod přístřeškem) a následuje sorpce  $\text{SO}_2$  a poté oxidace až na síran sodný. Poté se rozstříháním destiček, vyloučením destilovanou vodou a přidáním barnaté soli stanoví obsah  $\text{SO}_2$  vážkově jako síran barnatý, čímž je stanovena průměrná dlouhodobá koncentrace.

Jinou alternativou je stanovení  $\text{SO}_2$  **sorpcí na válečku, který je pokryt pastou z  $\text{PbO}_2$** , čímž je stanoven  $\text{SO}_2$  vážkově jako síran olovnatý.

Velmi rozšířenou metodou je odměrné stanovení  $\text{SO}_2$ . Reakce síranů vznikajících v absorpčním roztoku při stanovení obsahu  $\text{SO}_2$  v plynech s barnatými ionty v roztoku  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  je základem odměrného stanovení s vizuální indikací konce titrace pomocí metalochromního indikátoru - **thorinu**. Absorpční roztok získaný obvyklým způsobem, a to absorpcí síranu a  $\text{SO}_2$  ze vzorkovaného plynu v absorpčním roztoku obsahujícím  $\text{H}_2\text{O}_2$ , je rozdělen na řadu alikvotních podílů pro titraci. K určení konce titrace se volí vlnová délka v rozmezí 500-540 nm. Mez detekce při stanovení síranů uvedeným postupem činí  $2,5 \mu\text{g/ml}$ . Tato metoda je i součástí evropské normy (ČSN EN 14791), která uvádí dvě manuální metody vzorkování a stanovení  $\text{SO}_2$  v odpadních plynech vypouštěných do ovzduší potrubím nebo komíny, a to **metodu iontové chromatografie a thorinovou metodu**. Uvedený postup je normovanou referenční metodou (NRM) určenou jednak pro jednorázová měření emisí, jednak pro kalibraci nebo ověřování automatizovaných měřících systémů (AMS). Touto normou je zrušena a nahrazena zastaralá mezinárodní norma (834710) ČSN EN 14791.

## 1.4.2 Oxid sírový

Oxid sírový vzniká oxidací  $\text{SO}_2$ . Přímé emise do ovzduší jsou malé. Mohou pocházet z kouřových plynů z elektráren a tepláren.  $\text{SO}_3$  tvoří jen 2 % z celkového obsahu síry v emisích.  $\text{SO}_3$  rychle reaguje se vzdušnou vlhkostí a vytváří aerosol kyseliny sírové. Tím může být vázán na prachové částice a tvořit sírany.  $\text{SO}_3$  jako tuhá látka je tvořena 2 modifikacemi ( $\alpha$  a  $\beta$ ). Pokud je to kapalina, pak je známa jen jedna modifikace  $\gamma$  s bodem varu  $45\text{ }^\circ\text{C}$ . Ve vodě se  $\text{SO}_3$  rozpouští, přičemž vzniká velké množství tepla.

$\text{SO}_3$  dráždí podstatně více než  $\text{SO}_2$ , hodnota NPK-P je 0,62 ppm, tj.  $2\text{ mg/m}^3$ . Kromě toho, ve styku s okyselenou vodou (nebo vlhkostí sliznic), vzniká žíravá  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Mlha kyseliny sírové s částicemi menšími než 1 nm proniká hluboko do plic a poškozuje tak sliznici průdušek, což je horší než u  $\text{SO}_2$ .  $I\text{H}_k$  pro  $\text{SO}_3$  je  $6\text{ }\mu\text{g/m}^3$  (vyjádřeno v  $\text{H}^+$  iontech).

$\text{SO}_3$  v ovzduší, či jako aerosol kyseliny sírové v ovzduší, bývá stanovován:

- a) fotometricky (stanovení průměrných koncentrací),
- b) turbidimetricky (zachycení aerosolu na papírové pásce – filtru, napuštěném KOH, následované prosáváním vzduchu; poté je provedeno loužení destilovanou vodou a vlastní stanovení rozpustných síranů).

a) **Fotometrické stanovení  $\text{SO}_3$**  je založeno na převedení síranů pomocí katexu na kyselinu sírovou. Ta poté reaguje s chloranilanem barnatým na síran barnatý a rozpustnou kyselinu chloranilovou (2,5-dichlor-3,6-dihydroxy-1,4-benzochinon), čímž vznikne silné červenofialové zbarvení roztoku. Vzniklý barevný roztok je stanovován fotometricky při vlnové délce 540 nm. Je možné stanovit v přepočtu až  $100\text{ }\mu\text{g}$  kyseliny sírové zachycené na filtru.

b) **Turbidimetrické stanovení  $\text{SO}_3$**  je založeno na tom, že je provedeno srážení vodného výluhu získaného z filtru po sorpci  $\text{SO}_2$  pomocí chloridu barnatého, čímž vznikne síran barnatý, který je stanoven turbidimetricky po rozptylu světla na jeho částicích. Je měřeno pak snížení zářivého toku vlivem rozptylu světla, které je přímo úměrné koncentraci, velikosti a počtu částic. Vodný výluh z filtru s přidávkem pufru je převeden do kyvety, která má teflonové míchadlo. Kyveta je vložena do fotometru a při 420 nm je změřena absorbance. Za stálého míchání je do kyvety vsypáno 0,03 g pevného chloridu barnatého a poté je proměřena absorbance. Touto metodou je možné určit koncentrace kyseliny sírové od 5 mg/l.

### 1.4.3 Sulfan

H<sub>2</sub>S, neboli sirovodík, se do ovzduší dostává hlavně biochemickými pochody při rozkladu organických látek a také vulkanickou činností. Emise z průmyslu jsou malé a pocházejí z výroby sulfátové celulózy, z koksoven, při rafinaci ropy a podobně. Sulfan je velice rychle oxidován v ovzduší na oxid siřičitý a to už cca do jednoho dne. Následuje pak oxidace až na kyselinu sírovou.

Sulfan je bezbarvý plyn s bodem varu  $-60,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  a silně zapáchá po shnilých vejcích a to v koncentraci nižších než je  $0,1\text{ mg/m}^3$ . Je hořlavý, omezeně rozpustný ve vodě (cca  $4\text{ g/l}$  při  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). H<sub>2</sub>S je velmi jedovatý plyn s výrazným zápachem po zkažených vejcích, jak bylo již zmíněno (ale ve vysoké koncentraci nezapáchá-hrozí ochrnutí čichových nervů). Hodnoty IH<sub>d</sub> i IH<sub>k</sub> pro sulfan jsou  $8\text{ }\mu\text{g/m}^3$ .

Z toxikologického hlediska sulfan ovlivňuje negativně činnost enzymů tím, že reaguje s železem obsaženém v cytochromoxidázách dýchacího fermentu. Účinkuje na ústřední nervový systém a to tak, že ochromuje dýchání i nervy ovlivňující čichové schopnosti. Akutní otrava je blesková, způsobující bezvědomí a smrt. Při nižších koncentracích se může otrava projevovat halucinacemi, zuřivostí, dojmem opilosti, někdy nastává zvracení. V příznivém případě nastává rychlá regenerace, ale jsou popisovány i trvalé následky. Mezi trvalé následky patří postižení srdeční činnosti, poruchy paměti, bolesti hlavy, poškození zraku, jater, ledvin, eventuálně i obrna. Je znám tragický případ z relativně nedávné doby z Olomouce, kdy H<sub>2</sub>S byl příčinou smrtelné otravy zdravotních pracovníků v nemocnici a dělníků po úniku kyseliny sírové do kanalizace.

Sulfan lze stanovit těmito metodami:

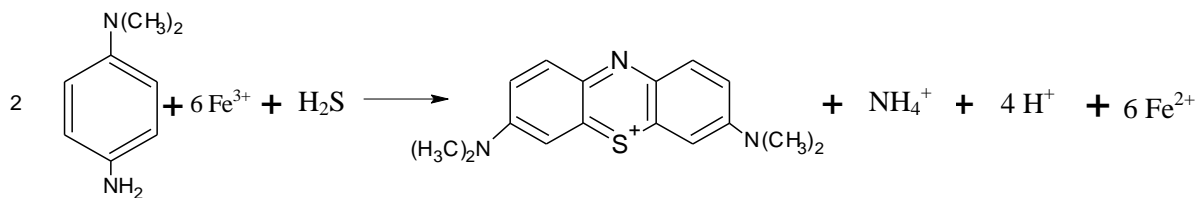
- a) fluorimetricky,
- b) fotometricky,
- c) potenciometricky s iontově selektivní elektrodou,
- d) chromatograficky.

Pro volné ovzduší to jsou jen první dvě metody, které se nejčastěji používají.

a) **Fluorimetrická metoda** je založena na oxidaci sulfanu na oxid siřičitý a následném stanovení SO<sub>2</sub> fluorimetricky. Mez stanovitelnosti je  $1\text{ }\mu\text{g/m}^3$  s přesností 0,5 %. Aby mohl být měřen a stanoven sulfan, musí být zařazen před oxidační stupeň selektivní filtr na SO<sub>2</sub>. Je možné touto technikou stanovit okamžité koncentrace sulfanu, ale jedná se o dost náročnou metodu.

b) **Fotometrické stanovení** představuje buď tvorbu methylenové modři, nebo modernějším postupem pak reakci sulfanu s jodičnanem. V případě prvního postupu je vzduch prosáván impingerem, který je naplněn suspenzí 0,43% hydroxidu kademnatého (vzniká ze síranu kademnatého úpravou pH na 8,8) s přidáním sodné soli karboxymethylcelulózy. Sulfan bývá sorbován i do 2% roztoku octanu

zinečnatého. CdS, který vznikne, je poté rozložen kyselinou octovou a uvolněný sulfan následně reaguje s roztokem N,N-dimethyl-p-fenylendiaminu v přítomnosti železitých iontů na methylenovou modř, viz rovnice:



Modré zbarvení roztoku je přímo úměrné koncentraci sulfanu. Obsah sulfanu je stanoven fotometricky. Nižší výtěžky mohou být způsobeny fotooxidací CdS, nebo vzdušnou oxidací ZnS (impinger musí být chráněn před světlem).

Druhá technika pak využívá jako absorpční roztok 10 ml 2% roztoku octanu zinečnatého s 2,5 ml suspenze hydroxidu cíničitého. Při reakci sulfanu s jodičnanem draselným v prostředí chloridů vzniká ion  $\text{ICl}_2^-$  (nebo  $\text{ICl}_4^-$ ), který je tvořen párem s Pyroninem G, či Rhodaminem 6G. Tato technika je vhodná pro průměrné koncentrace sulfanu od 0,05 do 0,6  $\mu\text{g}$  (zaručena linearita křivky).

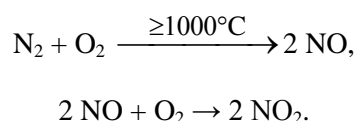
c) **Potenciometrická metoda stanovení sulfanu s použitím iontově selektivní elektrody** je založena na průchodu plynů absorbérem, kde takzvaně souproutně prostupuje přibližně 0,1 obj. % sulfanu. Roztok sulfidu sodného, který takto vznikne je čerpán do měrné cely, která obsahuje iontově selektivní sulfidovou elektrodu, nasycenou kalomelovou elektrodu a teflonové míchadlo. Metoda je používána pro stanovení hodnot vyšších koncentrací sulfanu (emise z koksoven, cca 0,1 obj. % sulfanu).

d) **Chromatografická metoda** je vhodná pro stanovení nízkých koncentrací sulfanu, ale i  $\text{SO}_2$  a thiolů. Avšak při této metodě se objevují potíže způsobené reaktivitou stanovovaných látek, a to adsorpce na kolony (stěny, náplně) a dávkovací systém. Jedná se o kolony s náplní Porapak Q (organický kopolymer). Byly zjištěny vysoké ztráty sulfanu a  $\text{SO}_2$ , pokud byly koncentrace nižší než 1 ppm. Lepší je proto použití kolon z takových inertních materiálů, které obsahují fluorovaný ethylenpropylenový kopolymer a nosič Porapak T, což je náplň typu poly(ethylenglykol-dimethakrylát), kde je nanesen polyfenylether (s pěti kruhy) s malým množstvím kyseliny fosforečné (25:1). Kolona je pak spojena na plamenový fotometrický detektor, kterým je umožněno stanovení sulfanu,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SH}$  a  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  od 0,1 ppm i níže. Sírné sloučeniny (sulfan, COS, RSH) je možné stanovit i ve velmi malých koncentracích pomocí fotoionizačního detektoru (PID). Kolona však by měla být stále při plnění v dusíkové atmosféře.

## 1.5 Stanovení sloučenin dusíku v ovzduší

Mezi **sloučeniny dusíku** ve znečištěném ovzduší náleží oxidy dusíku, kyselina dusičná, dusičnany a amoniak, přičemž oxidy dusíku bývají nejčastěji přítomny jako **N<sub>2</sub>O**, **NO**, **NO<sub>2</sub>**, **eventuálně dimer N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**. Dimer se skoro však v ovzduší nevyskytuje, protože parciální tlak oxidu dusičitého je cca 0,001 Pa. V malé míře je v ovzduší ještě **N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Z tohoto výčtu není oxid dusný považován za škodlivinu. Vzniká bakteriálním rozkladem dusíkatých látek. Je nereaktivní, vysoko v atmosféře se rozkládá fotochemickými procesy na kyslík a dusík. Bylo zjištěno, že nepřispívá k chemickým reakcím, které produkují fotochemický smog. Průměrné koncentrace oxidu dusného jsou v ovzduší asi 0,24-0,29 obj. ppm. N<sub>2</sub>O (rajský plyn) nemá na rozdíl od ostatních oxidů dusíku dráždivé účinky, ale jen dusivé. Je používán jako výtlačný a napěňovací plyn pro přípravu šlehačky a ve směsi s 10-65 % kyslíku k narkóze. V poslední době se hovoří i o jeho šíření na diskotékách. Za **hlavní škodliviny oxidů dusíku jsou považovány oxid dusnatý a dusičitý**.

Bakterie v anaerobních podmínkách jsou hlavním zdrojem dalšího přirozeně se vyskytujícího oxidu dusíku – NO. Globální emise NO činí 4,5.10<sup>11</sup> kg/rok. Průměrná koncentrace pozadí NO je menší než 10 obj. ppb. Střední doba existence NO v ovzduší je 3-4 dny, kdy je oxidován NO na NO<sub>2</sub> a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Produkce oxidů dusíku je dána činností člověka, přičemž je nízká a dělá asi 5.10<sup>10</sup> kg/rok NO<sub>2</sub>. Produkce NO<sub>2</sub> je silně soustředěna do hustě obydlených oblastí, přičemž automobilové emise dělají asi 40 %, elektrárny 21 % a teplárny asi 20 %. Hlavní produktem spalování je NO, vznikající reakcí vzdušného dusíku a kyslíku nad 1000 °C, který dále reaguje s kyslíkem, čímž vzniká reaktivnější NO<sub>2</sub>, viz rovnice:



Reakční rychlost oxidace rychle roste s koncentrací NO. Působí-li světlo na kontaminované ovzduší, dochází k radikálové oxidaci NO na NO<sub>2</sub>, viz rovnice:

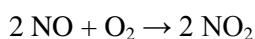
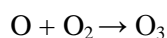
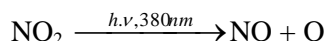




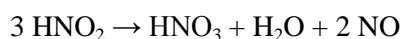
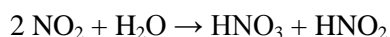
### 1.5.1 Oxid dusičitý

Oxid dusičitý je dýmavá červeno-hnědá kapalina s bodem varu 21 °C, mající štiplavý zápach. Je rozpustný v hydroxidech, sirouhlíku a chloroformu. Z toxikologického hlediska je NO<sub>2</sub> silně dráždivý. Způsobuje dechové potíže a otok plic (se zákeřně dlouhou dobou latence 5 až 72 hodin), závratě, spavost až bezvědomí a cyanózu i zvracení. Výjimečně vyvolává po silné expozici i šok. Nastává buď rychlá smrt, nebo rychlé uzdravení. NO<sub>2</sub> zvyšuje také oxidační schopnost atmosféry, je reaktivnější než NO, tedy je škodlivější. Může způsobovat nádory, ale názory se zatím různí. NO působí na ústřední nervový systém, tvoří nitrosylhemoglobin a methemoglobin, tudíž způsobuje cyanózu. Jeho reakcí se vzdušným kyslíkem vzniká červenohnědý N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a NO<sub>2</sub>. Další oxid, kterým je N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> silně dráždí shodně jako fosgen. NO<sub>2</sub> je mnohem více toxický a nebezpečnější než NO. NO<sub>2</sub> reaguje při vyšších koncentracích s nenasycenými mastnými kyselinami a to adicí na dvojnou vazbu, jejímž výsledkem je produkce kyseliny s –NO<sub>2</sub> skupinou. Naopak při nižších koncentracích (ppm NO<sub>2</sub>) je iniciace dána abstrakcí allylického vodíku. Vzniká molekula HNO<sub>2</sub>, ta pak může působit na organické aminy, čímž mohou vznikat nitrosoaminy.

V ovzduší dochází jak k oxidaci, tak redukci NO<sub>2</sub>, viz rovnice:



Skoro většina NO<sub>x</sub> přechází na nejstabilnější formu, HNO<sub>3</sub>, viz rovnice:



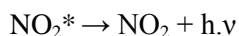
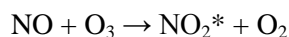
Reakcí HNO<sub>3</sub> s prachovými částicemi na bázi CaO a MgO, nebo s amoniakem, vznikají tuhé částice, které mohou sedimentovat, a tím jsou z atmosféry vymývány pomocí srážek. Dusičnany působí negativně na rostliny, jsou-li koncentrace ve vodách vysoké, hynou ryby a množí se některé druhy vodních rostlin.

Imisní limity obou oxidů v ovzduší je nutné přepočítat na NO<sub>2</sub>: IH<sub>k</sub> = 200 µg/m<sup>3</sup> a IH<sub>d</sub> = 100 µg/m<sup>3</sup>. V USA je roční průměrná koncentrace IH<sub>r</sub> = 100 µg/m<sup>3</sup>.

Ke stanovení NO<sub>x</sub> jsou používány tyto metody:

- a) chemiluminiscence,
- b) fotometrie,
- c) coulometrie,
- d) další metody.

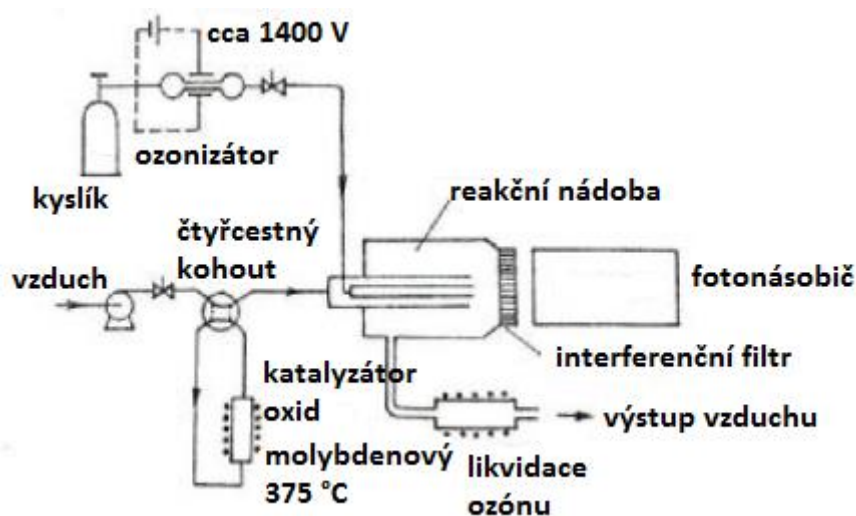
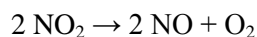
a) **Chemiluminiscence** je založena na těchto reakcích:



$\text{NO}_2^*$  je takzvaný metastabilní excitovaný stav molekul  $\text{NO}_2$ . Z tohoto stavu pak **deexcitací** přejdou molekuly ihned zpět do základního stavu s vyzářením energie. Také probíhají další deexcitace (srážkami):



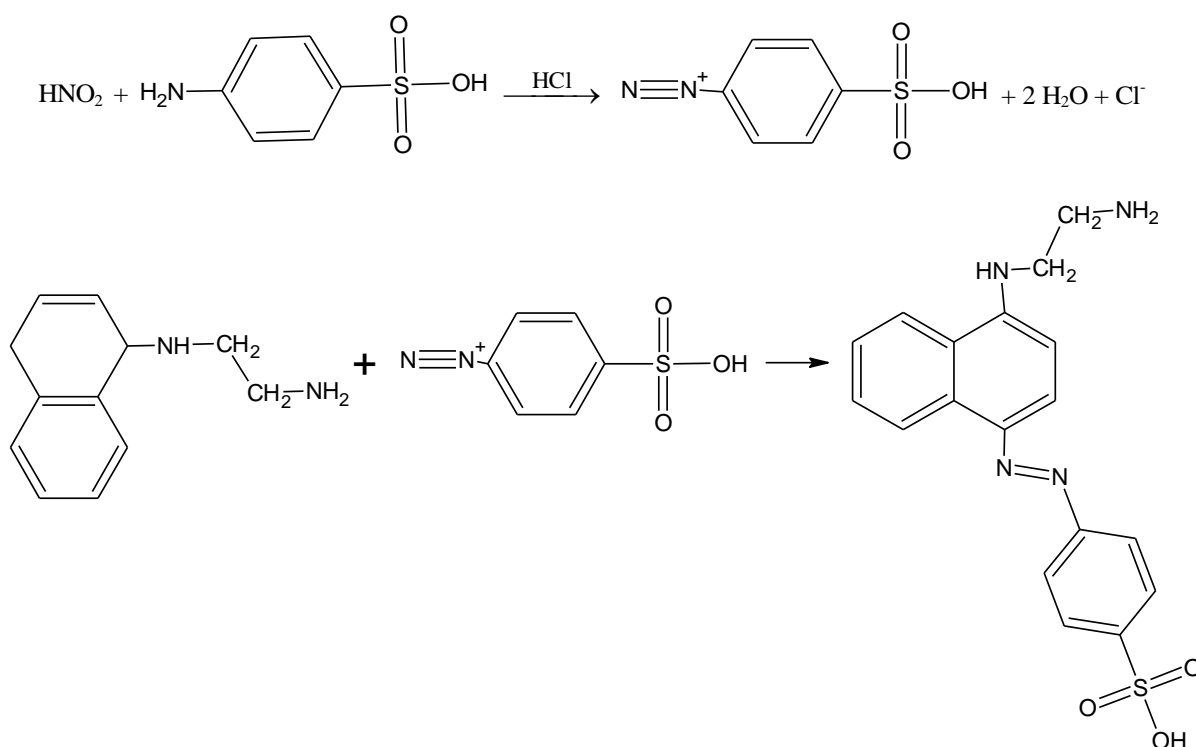
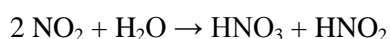
Na Obr. 1.18 je možné vidět chemiluminiscenční analyzátor na stanovení NO v ovzduší. Na pozlacených stěnách reakční nádoby je mísen ozón se vzorkem ovzduší. Vzniká slabé záření, které projde přes interferenční filtr a dopadá na fotonásobič. Toto záření je zde zesíleno a je registrován světelný tok. Tento přístroj má vysokou citlivost. Vznikající emitované záření je měřeno při 700-900 nm. Důležitou součástí přístroje je také generátor ozónu. Při stanovení celkového množství  $\text{NO}_x$  musí být  $\text{NO}_2$  převedeno na NO:



**Obr. 1.18** Chemiluminiscenční analyzátor na stanovení NO v ovzduší

Po přepnutí čtyřcestného kohoutu je oxid dusičitý redukován katalyzátorem  $\text{MoO}_3$  při teplotě  $375 \text{ }^\circ\text{C}$ . Z rozdílu obou stanovení je poté určen obsah  $\text{NO}_2$ . Tato technika umožňuje stanovení okamžitých koncentrací NO, či  $\text{NO} + \text{NO}_2$ . Nejnižší koncentrace  $\text{NO}_2$ , které lze detekovat, jsou  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Metoda je vysoce selektivní. Intenzita záření je přímo úměrná koncentraci NO v rozmezí několika řádů. Technika potřebná k měření je ovšem drahá, což je hlavní nevýhoda této metody.

b) **Fotometrická metoda** je založena na absorpci oxidu dusičitého v roztoku s následnou diazotací a kopulací. Absorpce oxidu dusičitého probíhá jak v kyselém, tak i v alkalickém prostředí. V kyselém prostředí jsou používány roztoky kyseliny octové a sulfanilové, které po diazotaci dávají s N-(1-naftyl)-ethylendiaminem hydrochloridem červeně zbarvený roztok. Tato metoda ovšem v praxi již není používána. Je zde uvedena jen z důvodu určitého přehledu metod stanovení, jak se techniky stanovení NO<sub>2</sub> měnily v průběhu let.



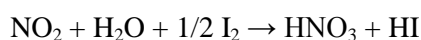
U alkalické absorpce je využíván roztok NaOH (0,1 mol/l) s přidavkem 0,05 % 2-methoxyfenolu (guajakolu), čímž je zamezeno disproportionaci NO<sub>2</sub>. Absorpční kapalinou může být i triethanolamin. Rychlost průtoku vzduchu přes absorbér je důležitá z pohledu absorpce. Má-li absorbér objem 100 ml a obsahuje-li 40 ml absorpčního roztoku, je doporučován průtok vzduchu 0,35 l/min. Následně je k absorpčnímu roztoku po absorpci přidán naftylendiamin, poté kyselina sulfanilová, či její amid v kyselině fosforečné. Vzniká červené zbarvení roztoku, které je měřeno při 560 nm. Má-li být stanoven i NO, je nutné vzduch před absorpcí oxidovat v trubičce plněné oxidem chromovým, který je nanesený na křemelině.

Na podobném principu pracují také **pasivní dozimetry na NO<sub>x</sub>**. Ty mají využití na exponovaných místech (doly), či mapování situace znečištění ve městech. Tyto dozimetry mají kotouček, který je napuštěn triethanolaminem. Po krátkou dobu je tento kotouček vystaven ovzduší,

příčemž triethanolamin s NO<sub>2</sub> v přítomnosti vody a guajakolu dávají dusitan triethanolamonia. Je-li koncentrace NO<sub>2</sub> menší než 10 ppm, vzniká prakticky 100% kyselina dusitá.

Jakmile je ukončena expozice, kotouček je vyloužen pomocí kyseliny sulfanilové a následuje kopulační reakce, jak bylo popsáno výše. Nevýhodou této metody je fakt, že je velký problém získat přesnou koncentraci NO<sub>2</sub>. Ale pro relativní hodnoty je tato technika rychlá a levná. Obecně tato metoda umožňuje určení průměrných koncentrací NO<sub>2</sub> v ovzduší. Většinou jsou prováděny odběry 24 hodin, ale plně dostačuje i čas odběru 30 minut. Metoda je specifická a selektivní. V praxi však stačí pracovat s fotometrem, který pracuje ve viditelné oblasti spektra.

c) **Coulometrická metoda** je založena na reakci:



Při této technice je využíván automatický analyzátor, který je shodný v případě stanovení SO<sub>2</sub>. Selektivní filtr má za úkol zajistit odstranění SO<sub>2</sub>. Meze detekce u krátkodobých koncentrací NO<sub>2</sub> jsou asi 5 µg/m<sup>3</sup>. Selektivita je dána vhodným výběrem filtrů. Tyto analyzátory jsou vytlačovány přístroji na principu chemiluminiscence.

d) **Jinými metodami** stanovení NO<sub>2</sub> jsou plynová chromatografie a IČ spektrometrie. Problémem plynové chromatografie je reaktivita stanovovaných složek (postupem kolonou je snižováno jejich množství). Nejsou k dispozici ani citlivé detektory. Celkem dobrý výsledek je dosahován kolonou o délce 7 m, která je plněna Fluoropakem se zakotvenou fází SF-96, kdy je oddělen NO<sub>2</sub> od vzduchu. Detektor s elektronovým záchytem pracuje pulzně a má detekci 0,2 ppm s horní hranicí linearity do 75 ppm. IČ metoda je používána nejčastěji k analýze NO<sub>2</sub> v kouřových plynech. Běžně se takto měří obsah CO a CO<sub>2</sub> v ovzduší. Obsah NO v kouřových plynech je asi 100-1300 ppm, NO<sub>2</sub> 3-40 ppm. NO je měřen při vlnové délce 5,32 µm (fundamentální přechod). V této oblasti je ovšem silně absorbována vodní pára, proto jsou interference korigovány výpočtem. Nejmenší koncentrace, která se dá stanovit je 20 ppm obj. U stanovení obsahu NO<sub>2</sub> bývá využita i nižší vlnová délka při 3,44 µm (kombinovaný přechod). Stanovení obsahu NO<sub>2</sub> je rušeno obsahem uhlovodíků a chlorovodíkem.

## 1.5.2 Amoniak

Amoniak náleží mezi celkem běžné kontaminující látky v ovzduší. Hlavním znečišťovatelem je především zemědělská činnost. Amoniak je bezbarvý plyn, s bodem varu -33,3 °C, ostrého štiplavého zápachu. Je poměrně dobře rozpustný ve vodě a to až 41,9 hm. % při 20 °C. Páry tohoto plynu se vzduchem tvoří výbušnou směs.

$\text{NH}_3$  je plyn, který silně dráždí, ale při 20-100 ppm je snesitelný delší dobu, při 300-500 ppm lze vydržet 1 hodinu, půlhodinový pobyt při koncentraci 2500 ppm je již životu nebezpečný a nad 5000 ppm rychle usmrcuje. V roztoku v koncentraci nad 1 obj. % poškozuje kůži. Může způsobit zakalení rohovky (opožděně), až slepotu. Poškozuje ledviny, vzhledem k velkému pohlcování ve vodě a díky silné alkalitě, leptá sliznice. Je-li prostředí znečištěno  $\text{SO}_2$  a kyselinou sírovou, tak spolu s amoniakem vzniká mlha, kdy vznikají malé částice síranu amonného (**chemický smog**). Hodnoty  $\text{IH}_k$  a  $\text{IH}_d$  jsou pro amoniak  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Amoniak je stanovován nejčastěji chemiluminiscenční metodou. Vzduch obsahující amoniak je veden nerezovou ocelovou trubicí zahřátou na teplotu  $750^\circ\text{C}$ , kde je působením vrstvy oxidů kovů následně amoniak oxidován na NO, který je společně stanoven s NO, přítomným ve vzduchu. Z rozdílu je poté vypočten obsah amoniaku.

**C) Kyselina dusičná a dusičnany** jsou stanovovány z ovzduší sorpcí do alkalického roztoku, který je používán i v případě sorpce  $\text{NO}_2$ . Kyselina dusičná je redukována pomocí hydrazinu ve vodném roztoku na dusitanové ionty, které lze stanovit po diazotaci a kopulaci, jak bylo popsáno u fotometrické techniky pro stanovení  $\text{NO}_x$  v ovzduší.

Kyseliny mají žíravé účinky. Žíravost je způsobena ionty  $\text{H}^+$ , resp.  $\text{H}_3\text{O}^+$  ve vodných roztocích, zatímco toxicita je dána jejich anionem. Samotné leptavé účinky kyseliny dusičné jsou doplněny specifickými účinky, kdy kyselina dusičná reaguje s kůží (bílkovinou) za vzniku takzvané **xantoproteinové reakce** – kůže zežloutne (do hloubky) a tato reakce je nevratná a žluté zbarvení zmizí až „ošoupáním“ této kůže otěrem a obnovením kůže zespodu.

U stanovení **dusičnanů** na prachových částicích v ovzduší je používána jiná metoda, kdy je přes filtr ze skelných vláken prosáván vzduch ( $2000 \text{ m}^3$ ) a poté je provedena extrakce dusičnanů do 100 ml vody. K 10 ml tohoto roztoku je přidáno 0,2 ml 2,5% roztoku brucinu (alkaloid podobný molekule strychninu) v chloroformu a 2 ml koncentrované kyseliny sírové. Následně je roztok přenesen na 20 minut do vroucí lázně, ochlazen a doplněn na objem 50 ml kyselinou sírovou. Poté je měřena absorbance při 410 nm. Dusičnany jsou nebezpečné pro ŽP v půdách a ve vodách, kam se mohou následnými imisemi dostávat. Způsobují překyselení půd a vod. Dochází k úhynu ryb. Na rostliny mají ovšem blahodárny účinek, dochází k lepšímu růstu. Vysoký obsah dusičnanů, dle vyhlášky č. 187/2005 Sb., tedy nad 50 mg/l ve vodách, je jejich vliv nepříznivý. Dusičnany bývají redukovány na dusitany, čímž způsobují svalové dušení. Nebezpečí je především u malých dětí, což může vyvolat tzv. „modráni kojenců“, respektive jejich udušení.



## Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Sloučeniny síry (oxidy síry, sulfan, kyselina sírová) v ovzduší a jejich stanovení, sloučeniny dusíku (oxidy dusíku, amoniak, dusičnany) v ovzduší a jejich stanovení (chemiluminiscence, fotometricky, coulometricky, chromatograficky, turbidimetricky, fluorimetricky, potenciometricky s ISE elektrodou, jiné metody), toxické účinky těchto látek, deexcitace.



## Otázky k probranému učivu

- Otázka 1.6 Co znamená pojem xantoproteinová reakce?  
Otázka 1.7 Co nazýváme pasivní dozimetry, Porapak, Tenax?  
Otázka 1.8 Co nazýváme chemickým smogem a titrační metodou SF?  
Otázka 1.9 Co jsou Coulografy?  
Otázka 1.10 Co je denuder?

## 1.6 Stanovení sloučenin uhlíku v ovzduší

Mezi základní sloučeniny uhlíku patří  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  a  $\text{C}_x\text{H}_y$  – **uhlovodíky (nízkomolekulární alkany, alkeny, monoaromáty a polycyklické aromatické uhlovodíky)**. Dále mezi další sloučeniny uhlíku je možné řadit **elementární uhlík**, jako jsou saze, uhlíková a grafitová vlákna, získávaná ze spalování kompozitních materiálů, které mohou být přítomny v ovzduší.

### 1.6.1 Oxid uhličitý

Oxid uhličitý není polutant, protože je přirozenou součástí ovzduší (vzniká dýcháním rostlin a živočichů, vulkanickou činností a podobně). Je spotřebováván fotosyntézou v rostlinách a částečně i ve světových oceánech. Nárůst  $\text{CO}_2$  v ovzduší je způsoben převážně spalováním fosilních paliv, kdy meziročně roste koncentrace  $\text{CO}_2$  o  $1,25 \text{ mg/m}^3$ . Podílí se na skleníkovém efektu, stejně jako vodní pára, methan, apod. Skleníkový efekt je způsoben absorpcí infračerveného záření molekulou  $\text{CO}_2$ , kdy je zamezeno tepelné radiaci Země. Dochází k nárůstu teplot a k silným výkyvům počasí. Všechny uvedené skleníkové plyny mají vliv i na tání ledovců. V roce 2013 vzrostla emise  $\text{CO}_2$  nad 400 ppm.

Oxid uhličitý je trvalou součástí vydechovaného vzduchu. Maximum přízpůsobivosti lidského organismu na  $\text{CO}_2$  je koncentrace 2 obj. %; v koncentraci 5 obj. % se již za 1/2 hodiny projeví dechovými potížemi, zvracením a dezorientací, při 7-10 obj. % pak nastává už v několika minutách bezvědomí. Vysoké koncentrace mohou způsobit bezvědomí už při jediném nadechnutí (takzvané jeskyně smrti).

CO<sub>2</sub> a také ostatní nebezpečné polutanty ovzduší lze stanovit také pomocí přenosných analyzátorů (fotoionizační detektory – PID).

## 1.6.2 Oxid uhelnatý

Oxid uhelnatý vzniká nedokonalým spalováním fosilních paliv. V topeništích vznikají kouřové plyny, kde je méně než 0,5 obj. % CO. Negativní vliv na vznik CO má také automobilová doprava (výfukové plyny). Při velmi intenzivní automobilové dopravě vzniká až 100 mg/m<sup>3</sup> CO. Rovněž může vznikat CO i při lesních požárech a vulkanické činnosti. Koncentrace CO v čistém ovzduší je 0,1-0,2 mg/m<sup>3</sup>.

Jedná se o silně toxický bezbarvý plyn, bodu varu –191,5 °C. Oxid uhelnatý je značně jedovatý bezbarvý plyn bez zápachu, hořlavý, málo rozpustný ve vodě. Rozpouští se dobře v ethanolu, acetonu a chloroformu. Vyskytuje se v produktech nedokonalého spalování a to v kouřových plynech, ve výfukových plynech a ve zplodinách po použití výbušnin (například v důlních plynech po trhacích pracích až 50-60 obj. %). Je ovšem jednou z hlavních složek v technologických plynech (ve svítíplynu 4-11 %, v koksárenském plynu 7 %, v generátorovém plynu 27-29 %, ve vodním plynu 37-39 %, v kychtovém plynu 25-30 %, v dřevoplynu asi 28 %). V Tab. 1.8 je uveden vliv dávky a účinku při otravě CO. Fotochemicky je CO oxidován na CO<sub>2</sub>. Jedná se ale o velmi pomalou reakci trvající i roky. CO spotřebovávají i půdní bakterie, či je vázán CO na porfyrinové sloučeniny v rostlinách.

**Tab. 1.8** Oxid uhelnatý, vliv dávky a účinku na otravu CO.

CO ve vzduchu [ppm]	% CO-Hb (Hb=hemoglobin)	symptomy
70	10	dušnost, tlak v hlavě, dilatace kožních cév
120	20	bolest hlavy, návaly krve do hlavy
220	30	silná bolest hlavy, malátnost, zvracení, poruchy vidění a úsudku
350-560	40-50	silná bolest hlavy, zvýšená frekvence dechu a tepu, křeče a mdloby
800-1200	60-70	koma, křeče, slabý dech, smrt během několika hodin
1950	80	smrt během několika minut

Svítíplyn (někdy i výfukové plyny) byl v minulosti často využíván k sebevraždám. Hlavní účinek CO spočívá v blokování hemoglobinu (tvorbou karboxyhemoglobinu - % CO-Hb), tudíž ve znemožnění přenosu kyslíku krví, čímž vlastně dochází při otravě k udušení. CO má však vliv i na řadu enzymů. Působí i na nervový systém, kdy je snižována pozornost a zrakové schopnosti. Má za následek bolesti hlavy, bušení v hlavě, tlak na prsou a podobně. Otrava se projevuje i žaludeční

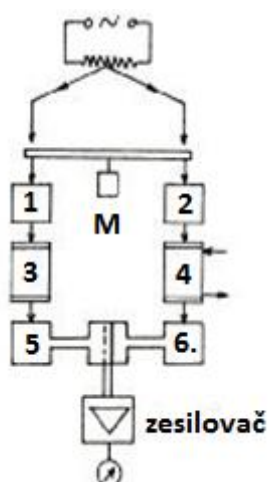
nevolností a zvracením, halucinacemi, rychlým nitkovitým tepem a nepravidelným dýcháním. Může způsobit smrt i v několika sekundách. První pomoc spočívá v tom, že postižený by měl být dán na čerstvý vzduch, podle možnosti by mu měl být dán kyslík a provedeno umělé dýchání, a v případě silných otrav je nutná už masáž srdce.

Při velmi krátkém působení do  $100 \text{ mg/m}^3$  je CO bez účinků.  $IH_k$  pro CO je  $10 \text{ mg/m}^3$  a  $IH_d$  pak  $5 \text{ mg/m}^3$ .

CO je možné stanovit těmito technikami:

- a) IČ spektrometricky,
- b) plynovou chromatografií,
- c) titrační metodou,
- d) dalšími metodami.

**IČ spektrometrie** je založena na stanovení okamžité koncentrace CO. Je měřena absorbance při  $4,66 \mu\text{m}$  (fundamentální vibračně-rotací přechod). Touto metodou je umožněno stanovit koncentrace CO od 0 do 0,01 % (obj.). Techniku lze použít i pro stanovení  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  a uhlovodíků. Zdrojem IČ záření jsou dva paprsky. Před ním jsou zařazeny rotující plynové filtry (střídavě propouští oba paprsky). Měřicím filtrem, který obsahuje dusík, je propuštěna vlnová délka, která odpovídá absorpčnímu pásu CO. Referenční filtr s CO, má tuto vlnovou délku eliminovanou, tedy nedojde k absorpci záření. Touto periodou je kompenzováno kolísání intenzity zdroje. Paprsky střídavě dopadají na polovodičový detektor, kde po zesílení je odečtena absorbance, nebo objemová procenta CO. Přístroj je vhodný k analýzám kouřových plynů, různých odplynů z průmyslových odpadů a podobně. Na Obr. 1.19 je uvedeno schéma nedisperzního monitorování CO v ovzduší.



**Obr. 1.19** Nedisperzní monitorování CO v ovzduší; M-motor, 1,2-filtrační kyvety, 3-referenční kyveta, 4-měrná kyveta, 5,6-cely selektivního detektoru

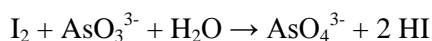
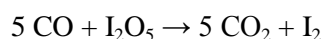


Právě nedisperzní monitorování CO nemá problémy s interferencemi. U infračerveného zdroje záření (mohou být i odporové spirály) jsou generovány dva paralelní paprsky pomocí rotujícího segmentu zvaného „chopper“. Ten střídavě propouští a přerušuje oba paprsky, které jsou ve fázi. Oba paprsky poté vstupují do filtračních kyvet, jež jsou naplněny plynnou složkou. Ta může při měření obsahu CO dále interferovat. V dráze paprsku (1. paprsek) je také referenční kyveta. Tou je prosáváno měřené ovzduší bez vlhkosti. Část záření je v přítomnosti CO v měrné kyvetě absorbováno, čímž dopadá na celý selektivního detektoru (plněné CO) jiné množství zářivé energie. Toto záření, které odpovídá absorpčnímu pásu CO, je poté pohlceno. Následně je plyn v obou celách ohříván a to má za následek prohnutí membrány, kterou jsou odděleny obě cely. Rozdíl teplot je úměrný koncentraci CO. Naproti membrány se nachází kovová perforovaná diafragma (součást kondenzátoru). Měrná kyveta má obvykle délku 0,5-300 mm. Tímto spektrometrem lze stanovit koncentraci cca 0-0,01 % CO s mezí detekce 0,5 mg/m<sup>3</sup>. Pomocí Peltierova chladiče je vzorek vysušen. Na tomto přístroji je pak možné stanovit obsah CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O a uhlovodíků v ovzduší.

Další alternativou nedisperzních přístrojů s negativní filtrací je možnost paralelního průchodu obou paprsků jedinou průtočnou kyvetou. Detektor je pak dělen na dvě části. Měrná část je plněna CO, referenční část čistým dusíkem.

**Chromatografickou technikou** je diskontinuálně stanoven obsah CO ve velmi krátkém časovém intervalu, či intervalech. Dobré oddělení CO od dalších složek ve vzduchu je dosaženo u náplňové kolony délky 1 m s molekulovým sítem 5 A nebo 13 X (zeolity) při 20-30 °C. Tepelně vodivostním detektorem je možné detekovat CO a to cca 500 mg/m<sup>3</sup>, je-li nástřik plynu 1 ml. To je nedostatečné, proto je používán plamenový ionizační detektor (FID). CO je v přítomnosti vodíku před detektorem konvertován na katalyzátoru z niklu na methan. Nejmenší koncentrace pro stanovení obsahu CO je cca 0,05 mg/m<sup>3</sup>. Složky jsou na koloně dobře odděleny.

**Titrační metoda** je principiálně založena na oxidaci CO pomocí oxidu jodičného, kdy je vzorek veden přes vrstvu tohoto oxidu při 130-140 °C. Uvolněné páry jsou následně jímány do odměrného roztoku arsenitanu o přesné koncentraci. Nezareagovaný arsenitan je pomocí zpětné titrace stanoven na jód, viz rovnice:



**Dalšími metodami stanovení CO** jsou například katalytická oxidace na CO<sub>2</sub>, kdy je využíván CuO při 700 °C. CO<sub>2</sub> je následně absorbován do hydroxidu barnatého. Stanovení je realizováno buď titračním, nebo gravimetrickým stanovením. Fotometricky je možné CO stanovit pomocí jeho reakce s roztokem stříbrné soli kyseliny p-sulfaminobenzoové v alkalickém prostředí. Poté je změřena absorbance roztoku, které obsahuje koloidní stříbro. Pro stanovení CO se dají použít i detekční

trubičky, kdy základ je tvořen silikomolybdenanovým komplexem a jako katalyzátor je používána palladnatá sůl. Pokud je přítomen CO, vznikne modré zbarvení.

### 1.6.3 Lehké uhlovodíky (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) a monoaromáty

Lehké uhlovodíky (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) a monoaromáty v ovzduší tvoří methan, ethan, propan, butan a další deriváty. Methan obvyklé koncentrace cca 1,1 mg/m<sup>3</sup>, je přirozenou složkou ovzduší. Jeho zdrojem bývají anaerobní rozklady organických látek, úniky zemního plynu, či emise některých technologických pochodů. Ostatní uhlovodíky (nasyčené i nenasycené) mají koncentraci cca 0,01-10 µg/m<sup>3</sup>. V ovzduší jsou po zpracování ropy, či z provozu spalovacích a vznětových motorů a často jako exhaláty řady průmyslových odvětví. Z těch přírodních zdrojů se dostávají do vzduchu především z rostlin, které vylučují terpeny. Hlavně se ovšem dostávají do ovzduší při spalování fosilních paliv, kde mohou dosáhnout koncentrací cca 100-2000 ppm (obj.).

Nasyčené uhlovodíky jsou označovány také jako parafiny a cykloparafiny. Nejnižší nasyčené uhlovodíky jsou hořlavé plyny, vyšší jsou pak hořlavé kapaliny, vytvářející výbušné směsi se vzduchem. Jsou to nejsilnější narkotika, v organismu se špatně rozpouštějí. Methan a ethan jsou při běžném (atmosférickém) tlaku v nízkých koncentracích bez účinku, pak působí narkoticky. Propan způsobuje bolesti hlavy, slabost a zvracení, hexan i oktan tetanické křeče a to dříve než narkóza. Benzíny jsou směsi kapalných uhlovodíků, které se dělí dle rozmezí bodu varu na petrolether, extrakční benzín, letecký benzín a automobilové benzíny. Jedná se o narkotika, velmi nebezpečné s příměsí například tetraethylolova nebo aromatických uhlovodíků, které při vdechování koncentrace 35-40 mg/l po dobu 5-10 minut jsou již životu nebezpečné. Velkým rizikem je vstup do neodvětraných nádrží, rizikové je i vdechnutí kapalného benzínu. Na kůži poškozuje jen její povrch. Chronická otrava se projevuje bolestmi hlavy, závratěmi, nechutenstvím, zažívacími poruchami, svěděním kůže, pálením očí, nespavostí, bolestí u srdce, v končetinách, v zádech, kašlem, dušností, slabostí, anémií, průjmy se zácpami, svalovými záškuby, třesy, dušením, depresiemi, vředy atd.

Vznik smogu vlivem přítomnosti lehkých uhlovodíků v ovzduší, které jsou v ovzduší poměrně stálé, lze vysvětlit působením oxidů dusíku a světla na nenasycené uhlovodíky. Jsou to různé radikálové reakce, kdy vznikají polymery a ty poté vytvoří kondenzační vzdušný aerosol, který se postupně vymývá srážkami.

**Lehké uhlovodíky** ve spalinách je možné stanovit **infračervenou spektrometrií**, kdy je využíván silný C-H fundamentální vibračně-rotací pás při 3,3 µm. Nejmenší stanovitelná koncentrace methanu je 60 ppm (obj.). Je-li parciální tlak vodní páry 20 kPa, voda se podílí na absorpci při dané vlnové délce jen asi z 15 %. Nutné je tedy provedení odečtení. Lepší metodou je stanovení těchto uhlovodíků pomocí **plynové chromatografie**, která je vybavena **plamenovým ionizačním**

**detektorem (FID)**. Před vlastní analýzou jsou lehké uhlovodíky koncentrovány. Poté je přímo do chromatografu dávkováno 2-2,5 ml vzduchu a FID je stanoveno cca 1 ng hmotnosti daného uhlovodíku. Prakticky je nutné použít k analýze alespoň 1 litr vzorku ovzduší. Obohacení je obvykle prováděno na tuhém sorbentu. Někdy je tuhý nosič pokrytý vrstvou netěkavé kapaliny, jedná se tedy o absorpci plynu v kapalině. Přesto použití absorpce na tuhých sorbentech převládá.

Ve velmi zjednodušeném postupu je provedeno **zkoncentrování** a tedy stanovení obsahu lehkých uhlovodíků pomocí  $Mg(ClO_4)_2$ , který je dán do sušící trubice. Vzduch je prosáván ze vzorkovacího vaku přes tuto sušící trubici naplněnou chloristanem hořečnatým, která je ponořena do absorpční trubice. Absorbér je ponořen do lázně kapalného vzduchu a výstup je připojen na vakuu. Absorpční trubice jsou plněny například polymerními sorbenty (Porapak Q, Separon SE, Tenax GC), nebo nosičem-křemelina (Chromosorb W, Chromaton, GasChrom Q), který je nanesen stacionární fází (Carbowax 20M; 2,4-dimethylsulfolan). Po skončení sorpce jsou nastaveny kohouty tak, že přes absorpční trubici prochází nosný plyn do kolony chromatografu. Lázeň kapalného vzduchu je nahrazena horkou olejovou lázní a teplem jsou desorbovány uhlovodíky, které se dostávají na začátek chladné kolony, kde jsou opět zachyceny ve velmi krátkém úseku kolony. Tento jev je nazýván **refokusace**. K rozdělení směsi uhlovodíků je používána 4 m dlouhá kolona s náplní 12 % dodecylfthalátu, popřípadě kolona délky 2 m s 20% Carbowax 20M v sérii s kolonou, která je plněna Porapakem Q, nebo je použita kolona délky 8 m se 40% náplní dimethylsulfolanu. Pro uhlovodíky  $C_1$ - $C_3$  je obvykle používána kolona délky 150 cm, kde náplň je tvořena Carbosievm G, což je aktivní uhlí s měrným povrchem okolo  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ . Teplota je naprogramována a činí  $145$ - $195 \text{ }^\circ\text{C}$ , kdy k rozdělení všech složek dojde do 10 minut. Pro molekuly  $C_4$  se musí použít vyšší teplota a pro uhlovodíky  $C_{5+}$  už je kolona s touto náplní nevhodná.

Dnes jsou nejvíce používány kapilární kolony. Sorpční kolony jsou 90 mm dlouhé s vnitřním průměrem 4-5 mm vyrobené ze skla či nerezové oceli. Během sorpce jsou sorpční kolony chlazeny. Mají většinou polymerní sorbent, nebo modifikovaný silikagel, velikosti zrna 0,2-0,4 mm. Doba desorpce analytu je však dlouhá, proto přímé spojení obou kolon není možné. Nejlépe jsou děleny směsi uhlovodíků jen u těch kolon, kde je po jednorázovém nástřiku do kolony vzorek ihned vypařen. Refokusace je dosahována dvěma způsoby:

1. **kryofokusací**, kdy je krátká vstupní část kapilární kolony bez nanesené stacionární fáze, chlazená kapalným dusíkem (až na  $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Uhlovodíky, jež jsou uvolňovány, postupně kondenzují. Pak je kolona rychle ohřáta a je provedena následná separace. Pozor se musí dát na vlhkost, kdy voda namrzne, což způsobí snížení průtoku plynu.

2. **Pomocí záchytné kolonky**, rozměrů 20x2 mm, která je mezi analytickou a sorpční kolonu. Záchytná kolona je naplněna sorbentem a během desorpce je chlazená Peltierovým chladičem na  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Protože je kolona malá, je možné ji přímo spojit s kapilární kolonou. V některých případech je za záchytnou kolonu řazen i dělič plynu, čímž kapilární kolony nejsou přetíženy plyny. Velmi důležité je rovnoměrné temperování všech cest, především vyloučení chladných ploch, aby uhlovodíky nekondenzovaly na špatných místech. U nízkomolekulárních uhlovodíků je často používáno kapilárních kolon typu PLOT, kde na vnitřní stěně kapiláry je nanesen sorbent (PLOT  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , PLOT  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Kapilární kolony mají obvykle rozměry 60 m x 0,53 mm a pracují při teplotě 70-200 °C).

#### 1.6.4 Těkavé aromatické uhlovodíky

Těkavé aromatické uhlovodíky v ovzduší jsou obvykle označovány jako BTX aromáty (benzen, toluen, xyleny a ethylbenzen). Jedná se o bezbarvé kapaliny charakteristické vůně, poměrně dobře jsou mísitelné s organickými rozpouštědly. Špatně jsou rozpustné ve vodě, jsou silně toxické, karcinogenní a hořlavé. Státním zdravotním ústavem jsou doporučovány tyto limity koncentrací: benzen -  $\text{IK}_k$  75  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a  $\text{IH}_d$  15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , pro toluen pak -  $\text{IK}_k$  600  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a  $\text{IH}_d$  600  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a pro xyleny -  $\text{IK}_k$  200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a  $\text{IH}_d$  200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Do ovzduší se tyto těkavé aromatické uhlovodíky dostávají jako výpary z nádrží aut a při odparech průmyslových rozpouštědel a ředidel. Aromatické uhlovodíky jsou rozděleny dle účinků na dvě skupiny a to benzen a jeho para-alkylderiváty a ostatní, tzn. ortho- a para-deriváty. Para-alkylderiváty se projevují jemným třesem, pak silnými záškuby celého těla a smrtí zástavou dýchání. Druhý typ látek se projevuje vesměs jen sklíčeností, ale při větších expozicích je konečný efekt stejný – zástava dýchání. Například benzen má velmi negativní účinky. Je vedlejší produkt koksoven; surovinou pro další výroby a součástí motorových benzínů. Dříve byl používán i jako rozpouštědlo. Dnes je nahrazován nejčastěji toluenem (i když některé literární údaje tvrdí, že toluen je jedovatější než benzen). Akutně působí při vysoké koncentraci na ústřední nervstvo (narkoticky až křečově) se ztrátou vědomí (barva obličeje je bledě růžová nebo sinale namodralá). Při nízké koncentraci, ale delší či opakované expozici, se projeví změnami v krvi a krvetvorných orgánech. Způsobuje excitaci podobnou jako ethanol, pak následuje ospalost, slabost, závratě, nevolnost až zvracení, bolesti hlavy, pak ztráta vědomí, svalové záškuby až křeče. Dýchání je zprvu zrychlené, později zpomalené, tělesná teplota prudce klesne. Puls je slabý, zrychlený. Kůže i sliznice jsou bledé. Krevní tlak je snížený, dochází k těžké srdeční arytmií. Benzen má za následek poškození jater, rohovky a sítnice, končetin. Rty a nos se působením benzenu barví temně modře vlivem vnitřního krvácení. Může se objevit i katar horních cest dýchacích. Při požití dochází k překrvení a edému plic, postižení jater, ledvin, mozku a příčně pruhovaného svalstva. Člověk snese koncentraci 10 mg benzenu v 1 litru vzduchu po dobu 12 min. Chronické působení je ještě významnější, kdy se objevují horečky i přes 40 °C. Dále se objevuje i krvácení z ústní sliznice (dásní), z nosu, následovaný vznikem výronů krve v kůži. Krev má

nízkou srážlivost, špatný krevní obraz s velkým poklesem bílých krvinek (ale klesá i počet červených krvinek), navíc se může projevit i cirhóza jater a těžké nervové nemoci (až paraplegie, tedy ochrnutí všech končetin). Koncentrace těkavých aromatických uhlovodíků bývají nejvíce překročeny na Ostravsku.

**Toluen** je používán jako rozpouštědlo a extrakční činidlo, i jako surovina při výrobě barviv. Je součástí leteckých motorových paliv a v množství 0,2-0,3 % je také součástí černouhelného dehtu. Akutní otrava se projeví bolestmi hlavy, opojením (podobné ethanolu), nevolností, zvracením, drážděním spojivek a rozšířením zorniček, poruchami rovnováhy, ztrátou vědomí až smrtí. Chronická otrava se projeví změnami v krvi, zvětšenými játry a zvýšenou citlivostí vůči ethanolu.

Směs tří izomerů **o-xylen**, **m-xylen** a **p-xylen** je řazena k těkavým organickým sloučeninám zvaným **VOC** (Volatile organic compounds). Jsou to čiré, bezbarvé, avšak hořlavé kapaliny mající aromatický zápach. Xyleny působí na vnitřní orgány lidského těla, pro něž jsou silně toxické (nejvíce působí na centrální nervový systém a to mozek, kardiovaskulární systém a to srdce, tepny a podobně, pak silně na játra, plíce a ledviny). Nejjedovatější je p-xylen, nejméně pak m-xylen. Jejich karcinogenní účinek je předmětem řady diskusí (řadí se do 3. kategorie karcinogenity). Bod varu směsi xylenů je v rozmezí 137-144 °C, bod tání v rozmezí -47 až 13,2 °C. Ve vodě jsou špatně rozpustné (162-198 mg/l při 25 °C), lépe se rozpouští v organických rozpouštědlech.

Aby byly aromatické látky odlišeny v ovzduší jako plynná fáze od aromátů přítomných v aerosolu, jsou používány denudery. Jedná se o skleněnou trubici, vnitřního průměru 8 mm, délky 90 cm. Vnitřní stěny jsou obvykle pokryty uhlíkovým papírem. Vzduch je čerpán většinou rychlostí 1 l/minutu. Sorpce na denuder proto trvá 2-3 dny. Po ukončení sorpce je obsah po náklonu denuderu extrahován pomocí 100 ml hexanu či sirouhlíku. Extrakt je následně doplněn v odměrné baňce na objem 100 ml a analyzován nejčastěji některou z metod plynové chromatografie. Například obsah BTX (benzen, toluen a xylenů) látek je analyzován na koloně DB-5, délky 30 m a průměru kolony 0,25 mm při teplotě 60-80 °C pomocí plamenového ionizačního detektoru.

Při stanovování obsahu BTX látek z ovzduší je často používáno zakoncentrování na tuhých sorbentech. Princip stanovení BTX látek spočívá v tom, že prosátý vzduch je přiveden k sorbentu, kde dojde k jeho kontaktu a dochází k výrazné sorpci polutantu. Minimálně pak jsou sorbovány ostatní složky z ovzduší. Po ukončení sorpce je sorbent zahříván, čímž je uvolněn polutant, nebo je sorbent promyt vhodným rozpouštědlem. Lze konstatovat, že principem se tato technika přibližuje takzvané **frontální chromatografii**. Praktické uspořádání zakoncentrování analytu z ovzduší na tuhém sorbentu (například pro zmíněné BTX látky) je závislé na způsobu desorpce. Existují dva způsoby desorpce:

1. **desorpce teplem** - takzvaná „on line“ s GC chromatografií, nebo
2. **desorpce rozpouštědlem** - tedy „off line“ s GC, či LC chromatografií.

Ad 1) Desorpce teplem je vhodnou metodou pro těkavé látky, kdy body varu nepřesáhnou 250-300 °C. Při tepelné desorpci přejde celé množství nasorbovaného analytu na začátek chladné kolony a zachycený analyt je pak stanoven. Dají se takto stanovit i stopy analytu. Před vlastní desorpcí je obvykle sorpční kolona zbavena stop vzduchu, aby nebyl kyslíkem oxidován analyt, či poškozen sorbent. Po ukončení desorpce je kolona poté vyhřáta na vyšší teplotu, čímž je kolona zbavena zbylých kontaminantů. Kolona může být takto použita vícekrát. Sorbent v koloně je vyměněn, když je účinnost ohřevu na vymytí kontaminantů z kolony malá, či je sorbent již tepelně degradován.

Ad 2) Sorpční kolona je promývána pomocí rozpouštědla, ovšem musí se dát pozor na použitý sorbent v koloně. Jako rozpouštědlo na nepolární sorbent je nejvíce volen sirouhlík, kterým může být provedena desorpce, nebo lze použít aceton, diethylether, methanol apod. Z desorbátu je následně proveden nástřík a to 1-10 % z celkového objemu do GC či LC přístroje. Touto technikou lze prakticky stanovit všechny látky, jen je nutné dát pozor, aby zachycené látky nebyly z kolony uvolněny. Analyty, jež jsou silně sorbovány, se dají desorbovat takzvaným obráceným tokem rozpouštědla. Analyty je možné kromě chromatografických metod navíc stanovit i spektrálně. Nevýhodou oproti první metodě při stanovení aromatických látek jsou však vyšší meze detekce. Kolony bývají většinou regenerovatelné.

Sorbenty, na nichž má být analyt zkoncentrován, se volí podle počtu funkčních skupin v molekule analytu, podle polaritě a kyselosti. Interakce mezi analytem a sorbentem je povětšinou dána působením van der Waalsových sil, nebo vznikem vazeb kovalentních. Při zachycení analytů jsou ponejvíce uplatňovány síly disperzní, v rámci sil van der Waalsových. Kovalentní vazba je vhodná pro retenci analytu, ale energie k rozbití této vazby je vyšší, z čehož plyne obtížnost desorpce analytu. Musí být ovšem brána v potaz i interakce mezi ostatními složkami vzorku a sorbentu. Rozhoduje i selektivita analytu.

Nejvíce používané sorbenty, které mají nepolární povahu pro polutanty z ovzduší, jsou aktivní uhlí, nebo silikagel, který se modifikuje pomocí alkylsilanů. Dále jsou používány i polymerní sorbenty. Těmito sorbenty jsou zachycovány nepolární látky, či slabě až středně polární látky s aromatickým kruhem. Retence je tedy přímo úměrná a roste s rostoucí molekulovou hmotností a klesá s narůstajícím počtem a polaritou funkčních skupin v molekule.

Aktivní uhlí je typický nepolární adsorbent. Tyto materiály jsou rozlišovány podle přípravy, pak dle měrných povrchů (100-1000 m<sup>2</sup>/g) a středních průměrů pórů. Například aktivní uhlí se středním průměrem pórů 30-300 nm jsou vhodná pro GC metodu. Je lepší je-li měrný povrch nižší. Kromě uhlíku (90 %) aktivní uhlí obsahují i několik procent popela a několik desetin procent vodíku. Analyt je na aktivním uhlí zadržován  $\pi$ - $\pi$  interakcemi, u polycyklických uhlovodíků může být retence vysoká, z čehož plyne, že jsou složky eluovány ze sorpční kolony pomocí zpětného výplachu. Často je

pak pozorována nevratná sorpce. Tento jev není doposud objasněn. Pravděpodobně jej způsobují anorganické částice podobné popílkům.

Uhlíkové sorbenty pro zkoncentrování nízkomolekulárních uhlovodíků jsou velmi vhodné. Při sorpci je doporučováno mírné ochlazení těchto sorbentů na 0 °C. U ostatních sorbentů je vhodné použití ještě nižších teplot při sorpci. Například uhlíkový grafitizovaný sorbent *Carbotrap* není příliš vhodný pro sorpci nízkomolekulárních uhlovodíků, protože má malý měrný povrch (do 100 m<sup>2</sup>/g).

Modifikovaný silikagel je silikagel, na kterém jsou navázány alkylsilanolové skupiny. Obvykle jsou používány silikagely s měrným povrchem 200-600 m<sup>2</sup>/g a střední velikosti pórů 6-20 nm. Takovéto materiály pak zadržují nepolární až středně polární analyty, především takové, které mají rovný uhlíkový řetězec. Navíc mají menší afinitu k aromatickým látkám a nedochází u nich k nevratné sorpci. Alkylly vytvoří na povrchu monomolekulární vrstvu, přičemž kinetika sorpce je účinná a rychlá. Naopak u silikagelů, jež jsou modifikovány oktadecylovými skupinami, k eluci analytů dochází hůře, neboť jsou používána polární rozpouštědla, která mají malou eluční sílu. Pro „of line“ desorpci je nejvíce používán aceton, nebo methanol. Tepelná desorpce látek je ponejvíce prováděna do teplot 200 °C. Silikagel se pro zkoncentrování polutantů z ovzduší používá omezeně.

Polymerní sorbenty jsou prostorově zesíťované kopolymery nebo terpolymery, které se dají připravit pomocí heterogenní polymerace v přítomnosti inertního rozpouštědla. Jedná se nejčastěji o sorbenty obchodních názvů *Chromosorb 101 a 102*, *Porapak P a PS*, či *Amberlite XAD-2 a XAD-4* ze styrendivinylnbenzenu. Další jsou z ethylvinylnbenzdivinylnbenzenu jako například *Porapak Q a QS*, či *Cekachrom 1-3*, či z akrylonitrildivinylnbenzenu a to *Chromosorb 104*, nebo *Separon AD a CHN*, popřípadě z polyakrylátu a polymethakrylátu (nebo v kombinaci se styrenem, divinylnbenzenem, anebo s akrylonitrilem) jakou jsou *Chromosorb 107 a 108*, nebo *Amberlite MD*, *Separon SE a AE*, popřípadě z poly(2,6-difenyl-p-fenylen oxidu), jako je *Tenax TA*. Měrný povrch je různý od 25 do 725 m<sup>2</sup>/g s teplotním limitem pro následnou desorpci do 250 °C. *Tenax TA* může dobře posloužit až do teplot 350 °C. Nepolární povaha těchto polymerních sorbentů je vhodná pro zkoncentrování nepolárních polutantů. *Tenax TA* má ovšem malou kapacitu pro sorpci, ale je vhodný pro desorpce za vyšších teplot, jak bylo již zmíněno.

### 1.6.5 Polycyklické aromatické uhlovodíky

Polycyklické aromatické uhlovodíky v ovzduší (**PAU**) náleží mezi první prokazatelně karcinogenní látky. Už v 18. století se v Anglii vědělo, že za velký výskyt kožní rakoviny stojí PAU, na což přišel anglický chirurg Pott. Jednou z prvních látek, u které byla karcinogenita zjištěna, byl roku 1930 *dibenzo[a,h]anthracen*. Už o tři roky později byl získán daleko významnější karcinogen, kterým byl *benzo[a]pyren*.

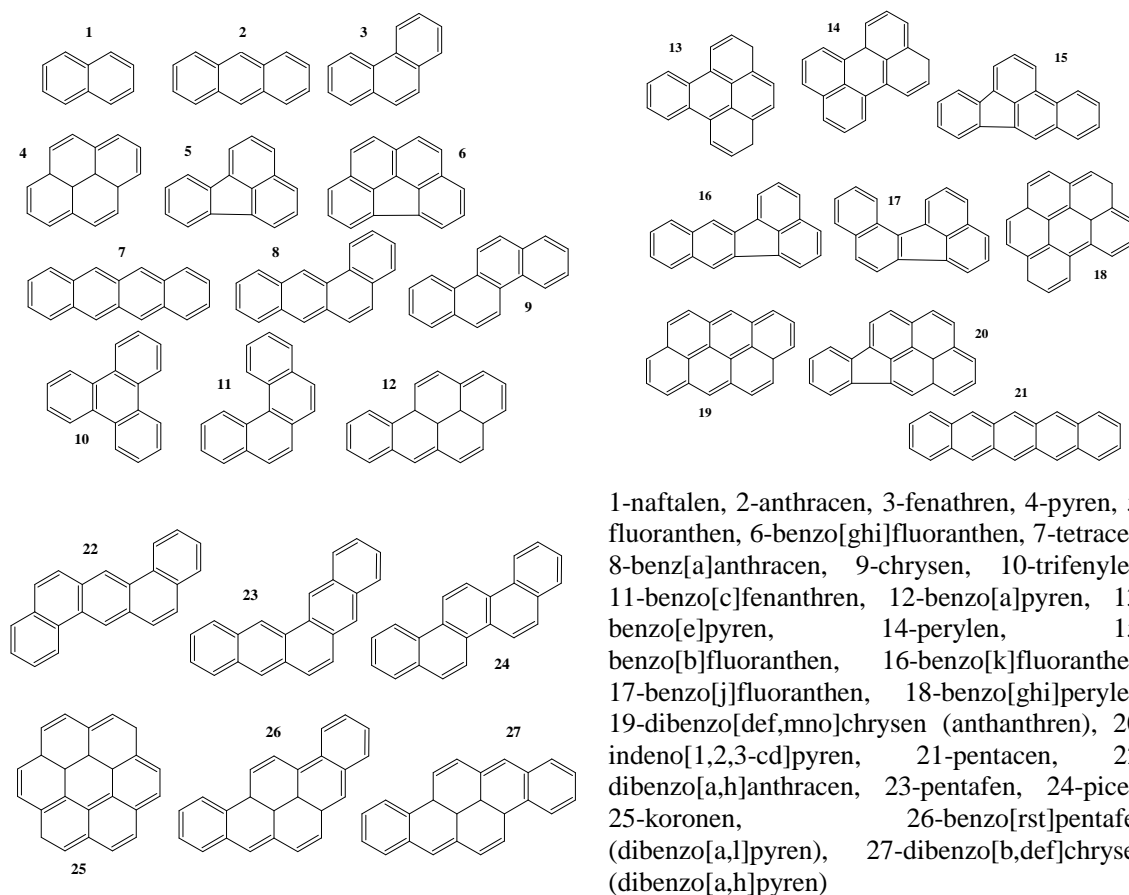
Mezi nejznámější karcinogeny se řadí benzo[a]pyren, benzo[b]fluoranthén, benzo[k]fluoranthén, benz[a]anthracén, dibenzo[a,h]anthracén, indeno[1,2,3-c,d]pyren a další. Mají mutagenní, řada z nich, i teratogenní účinky. Až na některé výjimky (naftalen, anthracén slouží pro laboratorní účely a výzkum) se nevyrábějí, ale jsou obsaženy v celé řadě průmyslových produktů – nafta, černouhelný dehet a produkty z něho získané, asphalt, atd. Na Obr. 1.20 jsou uvedeny nejdůležitější PAU v ovzduší.

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) jsou souborem analytů, tedy organických látek, které obsahují dvě a více benzenových jader a jsou složeny z atomů uhlíku a vodíku. Mezi nejznámější zástupce patří 16 látek, které byly určeny komisí U.S. EPA jako prioritní PAU. Mezi tyto sloučeniny lze řadit naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenathren, anthracén, fluoranthén, pyren, benz[a]anthracén, chrysen, benzo[b]fluoranthén, benzo[k]fluoranthén, benzo[a]pyren, dibenzo[a,h]anthracén, indeno[1,2,3-c,d]pyren a benzo[ghi]perylen. Vznikají nedokonalým spalováním paliv přírodními procesy i antropogenním působením. Některé z těchto látek jsou významné suroviny pro chemický průmysl, kdy slouží na výrobu polymerů, barviv, léčiv, pryskyřic, detergentů, desinfekčních prostředků a dalších odvětví průmyslu. Jsou to perzistentní organické polutanty.

Nejvíce zasaženými oblastmi benzo[a]pyrenem v ovzduší jsou Ostravsko, střední Čechy, Sokolovsko, Plzeň, střední Morava a oblast Brna.

**PAU** jsou velice složitým souborem analytů a jejich analýza, především odběr vzorku, je značně obtížná. Hlavním zdrojem komplikací jsou jejich rozdílné vlastnosti, především tenze par, která například u naftalenu činí  $1,1 \cdot 10^{-2}$  kPa a u koronenu  $2 \cdot 10^{-13}$  kPa při 25 °C. Obecně platí, že PAU s tenzí par přesahující  $10^{-8}$  kPa, se za podmínek odběru vzorku vyskytují v plynné i pevné fázi (tzn. při sorpci na pevných částicích aerosolu). Metoda odběru vzorku proto musí zahrnovat všechny fáze sledovaného aerosolu. Významnou komplikací je také to, že PAU sorbované na pevných částicích se v průběhu vzorkování i dalších úprav mohou desorbovat. Z toho důvodu není možné odděleně stanovit obsah těchto látek v plynné fázi a v pevné fázi sledované matrice. Správnost výsledků analýzy je dále ovlivňována kontaminací (vzorkovací trať, rozpouštědly, činidly, nádobím a dalšími faktory), rozkladem PAU působením tepla, UV zářením a některých dalších složek sledované matrice (znečištěný vzduch), například  $\text{NO}_2$ .





**Obr. 1.20** Nejdůležitější PAU v ovzduší

Stanovení PAU v ovzduší je složeno ze čtyř částí a to:

- z odběru vzorku (vzduch s PAU sloučeninami),
- izolace PAU ze vzorku,
- zkoncentrování a
- vlastní stanovení.

Odběr ovzduší pro stanovení PAU je prováděno takzvaným aktivním způsobem vzorkování, tj. přesně známý objem vzduchu je prosáván čerpadlem přes vhodný filtr, na kterém je zachycen pevný podíl z ovzduší. Zde jsou právě PAU na filtru sorbovány (izolace PAU). Tento způsob vzorkování má za následek i zakoncentrování PAU v odebíraném filtru. Jedním filtrem je možné prosávat řádově i tisíce m<sup>3</sup> ovzduší. Rovněž jsou současně zakoncentrovávány všechny ostatní anorganické a organické složky, které mohou být navíc přítomny ve vyšších koncentracích než PAU látky. Proto následuje izolace a další zakoncentrování PAU ze sorpčního filtru. Poté je provedeno vlastní stanovení PAU. Z hygienického pohledu se nejvíce chemické analýzy PAU věnují benzo[a]pyrenu, benzo[b]fluoranthenu, benzo[k]fluoranthenu, benzo[ghi]perylenu a indeno[1,2,3-cd]pyrenu.

Část PAU sloučenin (4 kruhy a více) je sorbována na tuhé částice, část PAU sloučenin (2-4 kruhy) je v plynné fázi. Velmi důležitá je ovšem velikost tuhých částic, která určuje průnik PAU do dýchacího ústrojí, přičemž nejhorší pro lidské zdraví jsou částice velikosti 0,1-2  $\mu\text{m}$ . Obecně jsou PAU sloučeniny dosti stabilní.

Odstranění PAU látek z atmosféry je prováděno například oxidací kyslíkem či ozónem na hydroxyderiváty, chinony, karboxylové kyseliny, nebo pomocí oxidů dusíku nitrací, či oxidů síry sulfonací, popřípadě sedimentací, tedy rozkladem pomocí půdních bakterií. Další možností odstranění PAU z ovzduší je proces alkylace, či alkoxylace pomocí volných radikálů nebo UV záření.

Izolace PAU látek ze vzorku je odlišná pro PAU zachycené na filtru (prach) a na polyuretanové pění či polymerním sorbentu. Velmi často je prováděna extrakce v Soxhletově extraktoru, nebo pomocí vhodného rozpouštědla v ultrazvuku, popřípadě roztokem oxidu uhličitého, jenž je v nadkritickém stavu. Jedna z možností izolace PAU látek je použití metody sublimace.

Pro zpracování filtru, na kterém jsou nasorbovány PAU, se volí nejčastěji dva způsoby:

1. Soxhletova extrakce (schéma Soxhletova extraktoru je uvedeno v kapitole 3.6.2.1; Obr. 3.19 na straně 218),
2. klasická L-L extrakce do nepolárního rozpouštědla.

Dnes je často používán také extrakční postup, tzv. superkritická fluidní extrakce (SFE) (viz Obr. 3.20 na straně 218 v kapitole 3.6.2.1) pomocí  $\text{CO}_2$ , či tlakem akcelerovaná extrakce.

Například dle prvního postupu je odběr vzorku ovzduší pro stanovení PAU látek a extrakce PAU Soxhletovou extrakcí prováděn dle níže uvedených bodů.

- Odběr PAU je řešen přes odběrové zařízení na filtru, jenž je ze skelných mikrovláken s kolonkou, ve které je umístěn polymerní sorbent (Amberlite, Porapak, Tenax TA), eventuálně polyuretanová pěna. Většinou je odebráno asi 30 až 50  $\text{m}^3$  vzduchu, což probíhá cca 1 hodinu.
- Po odběru je vložen skelný filtr se vzorkem prašného spadu do papírové extrakční kolony a umístěn do Soxhletova extraktoru o objemu 100 ml.
- Filtr je extrahován 4 hodiny pomocí 170 ml toluenu a po skončení extrakce je extrakt převeden do 100 ml kulaté zábrusové baňky a rozpouštědlo je poté odstraněno na rotační vakuové odparce.
- Odparek je rekonstituován v 1 ml směsi hexan:dichlormethan (85:15).

Přečištění a zakoncentrování PAU

Zakoncentrování je provedeno sloupcovou chromatografií na silikagelu zrnitosti větší než 50  $\mu\text{m}$ , či elucí petroletherem, nebo hexanem v kombinaci s acetonem, popřípadě diethyletherem.

Další možností je použití metody gelové chromatografie pomocí dextranového gelu (*Sephadex LH-20*) s propan-2-olu, nebo *STY-DVB gelu* s benzenem (*THF*) jako mobilní fáze. Poté následuje odpaření fluátu ze sloupcové chromatografie, či gelové chromatografie, tedy zakoncentrování. Přečištění je prováděno extrakcí pomocí kyseliny, zásady, nebo nepolárního rozpouštědla, popřípadě na TLC, což je deska se silikagelem nebo aluminou.

Může se jednat například o tento postup, který je popsán níže.

- Kolona naplněná aktivovaným oxidem hlinitým je nejprve prolita hexanem objemu 5 ml.
- Rekonstituovaný odparek je dávkován pomocí skleněné stříkačky na kolonu s aktivovaným oxidem hlinitým.
- Přečištění je provedeno postupně 30 ml směsi dichlormethanu s hexanem (15:85 obj.) a 30 ml směsi dichlormethanu. Pro urychlení chromatografické separace je možné tlačit mobilní fázi kolonkou mírným přetlakem dusíku. Následně jsou jímány dvě frakce: a) frakce nasycených, mono- a diaromatických uhlovodíků a b) frakce obsahující PAU se 3-7 aromatickými kruhy v molekule, které jsou dále analyzovány.

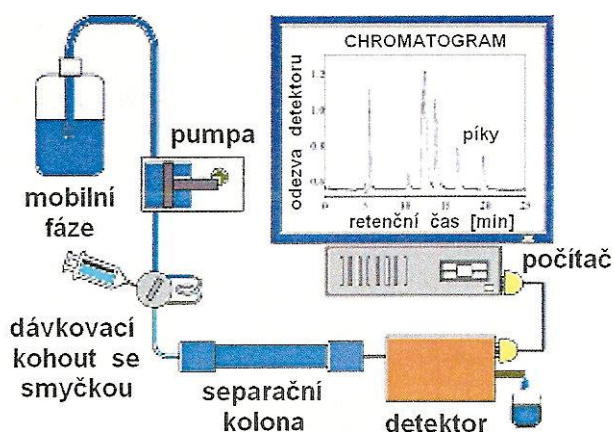
PAU lze stanovit těmito separačními analytickými metodami, přičemž se jedná často o vzájemnou kombinaci spektrálních a chromatografických technik:

1. GC-FID - velmi univerzální metoda stanovení PAU,
2. GC-MS - podobné jako GC-FID s možností přesné identifikace pomocí MS,
3. LC-fluorimetrická detekce - vhodná technika pro PAU s vysokou molekulovou hmotností (pro PAU, které nejsou dostatečně těkavé pro GC stanovení),
4. LC-MS - podobné jako LC-fluorimetrie s možností identifikace.

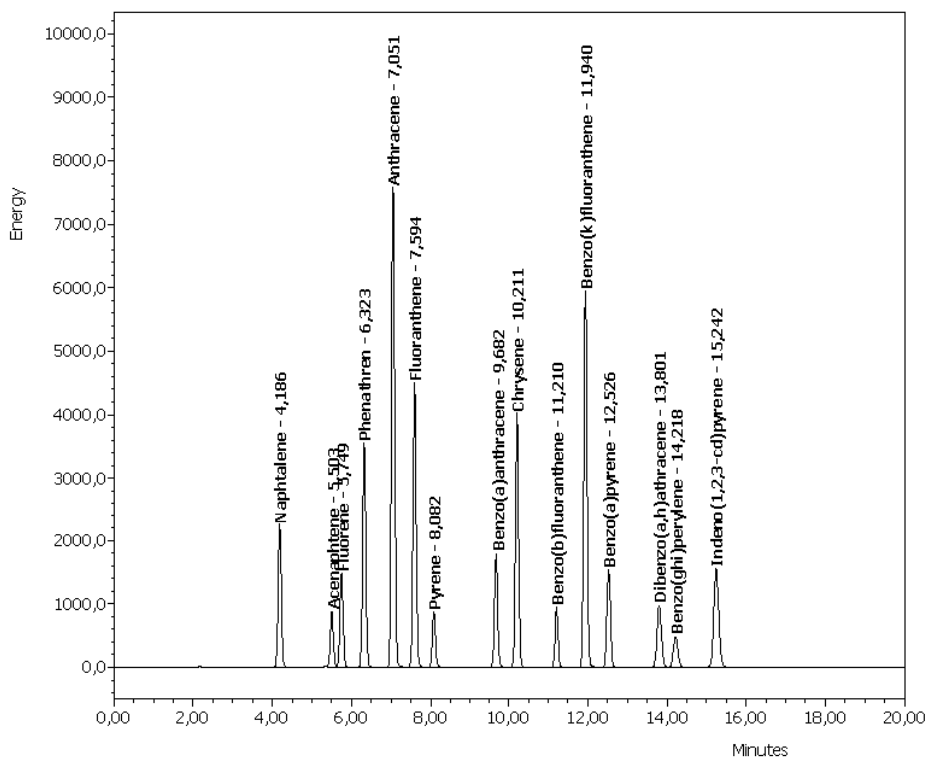
Ke stanovení PAU jsou v současné době používány dvě metody – HPLC (viz Obr. 1.21) s fluorescenční detekcí, nebo kapilární GC/MS. Chromatogram separace na koloně C18 za použití gradientové eluce acetonitril-voda s UV a fluorescenční detekcí je znázorněn na Obr. 1.22. Jedná se o analýzu reálného vzorku PAU.

**Vysokoučinná kapalinová chromatografie** (HPLC - High Performance Liquid Chromatography) je metoda pro separaci látek ve směsi. HPLC se od klasické kapalinové chromatografie (LC) liší tím, že pracuje s úzkými kolonami (průměr 2-8 mm). K účinné separaci je třeba použít dostatečně malá zrníčka sorbentu, která kladou prostupující kapalině značný odpor. Průtok pohyblivé mobilní kapalně fáze probíhá pod tlakem čerpadla (na rozdíl od LC, kde probíhá účinkem gravitace). Separace se děje v separační koloně, jež obsahuje stacionární (nepohyblivou) fázi,

kerou je sorbent a mobilní (pohyblivou) fázi – eluent. Kolony jsou jen náplňové z tlustého borosilikátového skla pro nižší tlaky, nebo z nerezové oceli pro vysoké tlaky kolem 50 MPa a jsou poměrně krátké (5 až 30 cm). Pumpa pro HPLC dosahuje tlak mobilní fáze až 40 MPa. Používají se čerpadla nebo lineární dávkovače. U HPLC prochází eluát vytékající z kolony průběžně detektorem, který je vestavěn do jejího výtoku. Detektor pak automaticky a kontinuálně měří některou z fyzikálních vlastností eluátu. Fluorescenční detektor je založen na principu fluorescence. Jde o schopnost látek absorbovat ultrafialové (UV) záření a pak vysílat záření o vyšší vlnové délce, které se měří fotonásobičem kolmo na směr vstupujícího záření. Schéma HPLC je na Obr. 1.21.



Obr. 1.21 Zjednodušené schéma HPLC



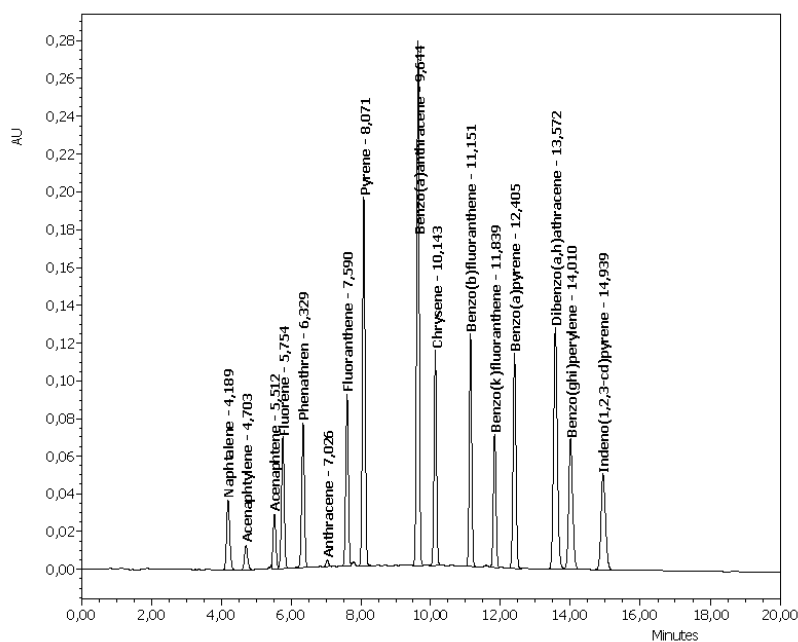
Obr. 1.22 PAU chromatogram s fluorescenční detekcí

Podmínky stanovení jsou tyto: kolona: HP-5 (5% fenyl-95% dimethylpolysiloxan) 30 m x 0,25 mm I.D. x 0,25 µm, teplota injektoru 250 °C, nástřik objemu 1 µl - metoda splitless 1 min., teplotní program: 70 °C – 2 min – 30 °C/min. – 180 °C – 12 min. – 10 °C/min. – 250 °C – 5 min., teplota detektoru je 250 °C, nosný plyn: Helium (4.8) průtoky 1,73 ml/min. (tlak 150 kPa), průtoky plynů pro detektor: vodík 3,7 ml/min.; dusík 32 ml/min.; vzduch 200 ml/min.

Metody vzorkování a analýzy PAU jsou do jisté míry charakteristické pro všechny toxické organické sloučeniny vyskytující se v heterogenních formách v aerosolech. PAU jsou v reálných aerosolech přítomny obvykle ve dvou fázích. Část analytů je sorbována na tuhých částicích aerosolu a část je přítomna v plynné fázi. Distribuce analytu mezi tyto systémy je dána především teplotou a složením matrice. Podobně jako pro stanovení ostatních složek heterogenních systémů sestává analýza z několika základních kroků – vzorkování, izolace analytů, jejich zakoncentrování a vlastní analýza. Běžným postupem aplikovaným při analýze PAU i dalších organických analytů je ověření účinnosti záchytu použitím vzorkovacích standardů (tzv. spikováním).

#### Stanovení PAU pomocí LC-UV

Obsah PAU ve druhé jímané frakci po přečištění a zakoncentrování je analyzován pomocí kapalinové chromatografie s využitím C18 reverzní fáze s použitím následujících separačních podmínek: kapalinový chromatograf LC Agilent s DAD detektorem, mobilní fáze: gradient z CH<sub>3</sub>CN: H<sub>2</sub>O (50:50 obj.) na CH<sub>3</sub>CN během 12 minut, průtok MF 0,5 ml/min., kolona typu ZORBAX 300Extend-C18 300A, měrný povrch kolony je 45 m<sup>2</sup>/g, T = 25 °C, dávkovací smyčka objemu 20 µl, detekce při 225 nm, 254 nm a 366 nm, viz Obr. 1.23.



**Obr. 1.23** PAU chromatogram separace na koloně C18 za použití gradientové eluce

Pro vzorkování lze použít některou ze tří základních typů metod (ISO 11338–1). Jedná se podobně jako v případě vzorkování PCDD/PCDF (ČSN EN 1948–1) o různé varianty:

- metody filtračně-kondenzační,
- metody zředovací,
- metody kondenzační (s chlazenou sondou).

Při použití všech metod je vzorek aerosolu odebírán izokineticky odběrovou vyhřívanou sondou. Vzorkovací tratě všech uvedených typů musí být před použitím velmi pečlivě extrahovány acetonem tak, aby neobsahovaly stopy jednotlivých analytů. Na druhé straně po ukončení vzorkování musí být celý postup extrakce zopakován, tentokrát za účelem kvantitativního vyjmutí analytů. Získaný extrakt je dále zpracováván, zpravidla pomocí chromatografických separačních metod. Cílem tohoto postupu je maximální zjednodušení matrice, která je používána k vlastní analýze.

Pro stanovení vyšších hmotnostních koncentrací PAU v odpadních plynech je používán tuhý sorbent Amberlite XAD-2 (styren-divinylbenzenový kopolymer). Ve spojení s filtrem ze skelných nebo křemenných vláken představuje rozumný kompromis mezi účinností záchytu a velikostí průtoku vzorkovaného aerosolu. Tento materiál je velmi osvědčený, především pro záchyt těkavých PAU, jako je naftalen a anthracen, kde na rozdíl od sorbentů typu PUF, nedochází ke ztrátám, a to ani při delším skladování exponovaných filtrů, kdy hrozí značná těkavost těchto sloučenin.

Působením UV záření může docházet k rozkladu a ztrátám jednotlivých PAU, proto jsou veškeré postupy zahrnující odběr, úpravu a analýzu vzorku prováděny tak, aby zachycené vzorky s PAU nebyly ovlivněny UV zářením.

Po uvolnění analytů PAU z pevných sorbentů je používáno řady rozdílných technik (ISO 11338–2), jež jsou uvedeny ve stručném přehledu. Jedná se o:

- termickou desorpci analytů s bodem varu 60-300 °C z organických polymerních sorbentů,
- extrakci polymerních sorbentů, zvláště Amberlitu XAD-2 rozpouštědlem, což je vhodné pro sloučeniny s bodem varu nad 150 °C,
- termickou desorpci analytů s bodem varu do 70 °C z uhlíkatých sorbentů při teplotě 350-400 °C komplikovanou degradací analytů a
- extrakci kapalinou v nadkritickém stavu prováděnou za nízké teploty na polymerních sorbentech typu Tenax TA, která navíc umožňuje selekci různých typů analytů připojeným zařízením pro kryogenní zakoncentrování.

V extraktu se zpravidla kromě analytů nacházejí rovněž další složky sledované matrice, které znesnadňují vlastní analýzu PAU. K odstranění těchto rušivých látek je nejčastěji používána metoda

sloupcové nebo gelové chromatografie. Při sloupcové chromatografii je využíváno silikagelu s větším zrněním (obvykle větším než 50  $\mu\text{m}$ ), kterým mobilní fáze protéká dostatečně rychle působením gravitace. Dělená směs v nepolárním rozpouštědle je nanášena na čelo kolony, kde nasycené a nenasyčené uhlovodíky přítomné ve směsi jsou pak tímto rozpouštědlem postupně vymývány. Pro uvolnění PAU ze stacionární fáze jsou k elučnímu činidlu přidávány známé podíly polárnějšího rozpouštědla. Polární složky dělené směsi zůstávají sorbovány trvale.

Při izolaci PAU gelovou chromatografií je využíváno interakce analytů se skeletem gelu, které způsobují, že PAU jsou eluovány až za pracovní oblastí gelu, zatímco většina ostatních látek je z porů gelu vylučována dříve. Nejčastěji je pro tyto účely používán Sephadex LH-20 a 2-propanol, nebo styren-divinylbenzenové gely s toluenem, či tetrahydrofuranem jako mobilní fází. Výťažnost separačního procesu je ověřována použitím vhodného vnitřního standardu, například dibromdifenylenem nebo koronenem, kterým je obohacován exponovaný filtr před extrakcí a dalším zpracováním.

Stanovení obsahu PAU je zpravidla prováděno některou z chromatografických metod (ISO 11338–2). Nejrozšířenější metodou je metoda plynové chromatografie, přestože je poněkud omezena vysokými body varu některých PAU (analytů s více jak 7 kondenzovanými benzenovými jádry). Analýza je prováděna využitím kapilárních kolon se slabě polárními zakotvenými fázemi s hmotnostně selektivní detekcí s ionizací nárazem elektronu. Hmotnostní detektor obvykle pracuje v režimu SIM (single/selected ion monitoring) po počátečním skenu v režimu TIC (total ion current), jímž se v průběhu asi 1 s zaznamená celé spektrum iontů v rozsahu 35 až 500 hmotnostních jednotek. Hmotnostně spektrometrická detekce má oproti spojení GC-FID dvě výhody:

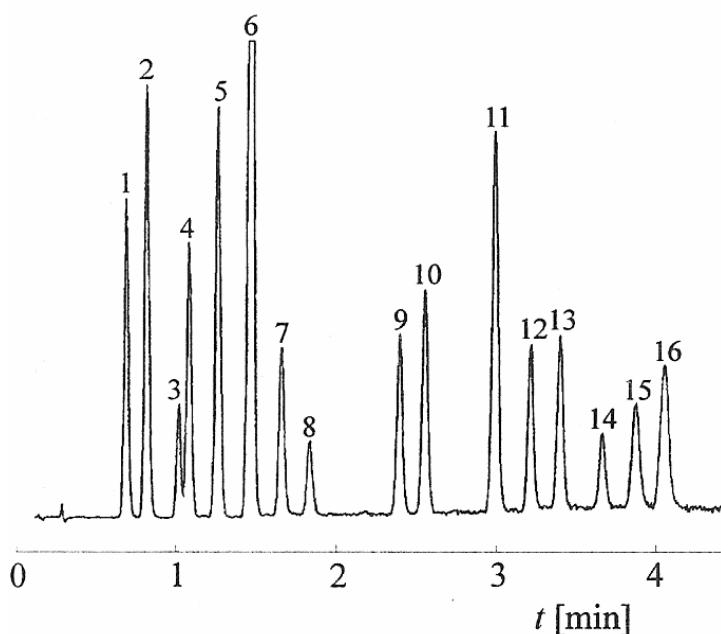
- snižuje mez detekce asi o jeden řád, což znamená, že je možné zkrátit dobu odběru vzorku a tím snížit riziko ztrát analytu během vzorkování,
- vzhledem k selektivitě MS detektoru nedochází v podstatě k interferenci ostatních složek matrice a dalších PAU (hlavní nevýhoda detektoru FID).

Určitou nevýhodou metody GC-MS je skutečnost, že jí nelze příliš dobře rozlišovat jednotlivé izomery PAU. Při identifikaci jednotlivých analytů je používáno metody tzv. izotopového zředování.

Na rozdíl od plynové chromatografie, není kapalinová chromatografie omezena těkavostí PAU. K jejich separaci je používána LC technika s obrácenými fázemi. K detekci je používáno téměř výlučně spektrometrických detektorů pracujících na principu spektrometrie v ultrafialové oblasti záření, kde většina PAU poskytuje dobře rozlišitelná absorpční spektra. S postupujícím snižováním meze detekce se přechází k detektorům fluorescenčním. Analýza PAU kapalinovou chromatografií vyžaduje rovněž použití vnitřního standardu pro určení výtěžnosti. K tomuto účelu je nejčastěji používán dekafluorbifenylyl. Detekční limit metody GC-MS se pohybuje kolem 0,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  při odběru 250 litrů vzorku. Mez stanovitelnosti je ovlivněna charakterem analytu a činí například u naftalenu

0,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a u koronenu 2  $\text{mg}/\text{m}^3$  při odběru stejného množství. V případě použití metody LC-FS jsou tyto hodnoty minimálně o jeden řád nižší.

Pro manuální stanovení polycyklických aromatických uhlovdiků v pracovním ovzduší je používáno metody založené na odběru vzorku na membránovém filtru z PTFE doplněném sorpční trubicí naplněnou sorbentem XAD-2. Exponované filtry a sorbenty jsou extrahovány acetonitrilem v ultrazvukové lázni. Následné stanovení PAU je prováděno kapalinovou chromatografií s obrácenými fázemi za použití spektrometrického detektoru snímajícího fluorescenční záření při 425 nm vznikajícího excitací analytu UV zářením o vlnové délce 254 nm (HPLC-UV), viz Obr. 1.24.



**Obr. 1.24** HPLC separace modelové směsi polyaromatických uhlovdiků (PAU), separační kolona: Supelcosil LC-PAH, 3  $\mu\text{m}$ , 50 x 4,6 mm (Supelco, USA), mobilní fáze acetonitril/voda (gradient 60-100 % acetonitrilu/4 minuty), průtoková rychlost 3,0 ml/minutu, detekce UV 254 nm; (1. naftalen, 2. acenaftylen, 3. acenaften, 4. fluoren, 5. fenanthren, 6. anthracen, 7. fluoranthen, 8. pyren, 9. benz[a]anthracen, 10. chrysen, 11. benzo[b]fluoranthen, 12. benzo[k]fluoranthen, 13. benzo[a]pyren, 14. dibenzo[a,h]anthracen, 15. benzo[g,h,i]perylen, 16. indeno[1,2,3-cd]pyren.)

Pro manuální stanovení polycyklických aromatických uhlovdiků v pracovním ovzduší je používána rovněž metoda, jež je založena na odběru vzorku na membránovém filtru z PTFE doplněném sorpční trubicí naplněnou XAD-2. Exponované filtry a sorbenty jsou extrahovány acetonitrilem, benzenem, cyklohexanem a dichlormethanem v ultrazvukové lázni. Následné stanovení je poté provedeno plynovou chromatografií pomocí plamenového ionizačního detektoru (FID) v rozmezí od 0,3  $\mu\text{g}$  do 0,5  $\mu\text{g}$  analytu na vzorek (NIOSH method 5515 1994). Kromě uvedených metod lze pro stanovení těchto analytů použít i dalších chromatografických metod.



Instrumentální metody stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků v odpadních plynech ze stacionárních zdrojů dosud nebyly vyvinuty.

### 1.6.6 Grafit

Grafit je další složkou, která může být přítomna v ovzduší. Je stanovována nejčastěji vážkově. Projevuje se málo škodlivě a to jen jako dýchaný prach. Při těžbě uhlí jsou horníci postiženi zaprášením plic, které se nazývá **silikóza**, protože škodlivěji než samotný **uhelný prach** působí prach křemičitanových hornin popelovin, respektive hlušiny.

### 1.6.7 Saze

Saze jsou další látkou vyskytující se v ovzduší. Jsou kancerogenní a při výrobě koksu se ovšem projevují škodlivě produkty suché destilace uhlí. Zatímco v koksovnách může dojít i k akutním otravám (oxidem uhelnatým), vliv prachů a sazí se projevuje až po dlouhodobém působení. Saze jsou stanovovány nejčastěji vážkově.



## Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Sloučeniny uhlíku v ovzduší-rozdělení, stanovení oxidu uhelnatého a uhlíčitého v ovzduší (jednotlivé metody-IČ spektroskopie apod.), stanovení lehkých uhlovodíků v ovzduší a monoaromátů, FID detektor, zkoncentrování, refokusace, kryofokusace, záchytná kolonka, těkavé aromatické uhlovodíky, PAU látky, toxické účinky těchto látek, frontální chromatografie, desorpce teplem a rozpouštědlem, typy sorbentů pro těkavé aromatické uhlovodíky, nejdůležitější PAU v ovzduší, Soxhletova extrakce, klasická L-L extrakce do nepolárního rozpouštědla, stanovení PAU látek-techniky.



## Otázky k probranému učivu

Otázka 1.11 Co nazýváme PAU? Blíže popište.

## 1.7 Tuhé částice v ovzduší

**Suspendované částice frakce PM<sub>10</sub> a PM<sub>2,5</sub>** (menší než 10 či 2,5 μm) jsou částice obsažené ve vzduchu. Lze je rozdělit na primární a sekundární. Primární částice jsou emitovány přímo do atmosféry, ať již z přírodních (například sopečná činnost, pyl nebo mořský aerosol), nebo z antropogenních zdrojů (například spalování fosilních paliv ve stacionárních i mobilních zdrojích, otěry pneumatik, brzd a vozovek). Sekundární částice jsou převážně antropogenního původu a vznikají v atmosféře ze svých plynných prekurzorů SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> a NH<sub>3</sub> procesem nazývaným konverze plyn-částice. Na celkových emisích částic se v České republice podílí cca z 90 %. Hlavními zdroji celkových emisí, tj. primárních částic a prekurzorů sekundárních částic (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>), jsou v České republice především veřejná energetika (výroba elektrické a tepelné energie), doprava a výrobní procesy. Z důvodu různorodosti emisních zdrojů mají suspendované částice různé chemické složení a různou velikost. Emise tuhých látek jsou určovány jako nejčastější parametr v ovzduší způsobující znečištění. Jedná se o tuhé částice průměru zlomku mikrometru až 100 mikrometrů. Nejvíce je pozornost věnována částicím od 0,1 do 10 μm, které lze vdechovat. IH<sub>k</sub> a IH<sub>d</sub> je pro tyto částice 500 a 150 μg/m<sup>3</sup>.

Suspendované částice PM<sub>10</sub> mají významné zdravotní důsledky, které se projevují již při velmi nízkých koncentracích bez zřejmé spodní hranice bezpečné koncentrace. Zdravotní rizika částic ovlivňuje jejich koncentrace, velikost, tvar a chemické složení. Při akutním působení částic může dojít k podráždění sliznic dýchací soustavy, zvýšené produkci hlenu a k dalším negativním účinkům. Tyto změny mohou způsobit snížení imunity a zvýšení náchylnosti k onemocnění dýchací soustavy. Opakující se onemocnění mohou vést ke vzniku chronické bronchitidy a kardiovaskulárním potížím. Při akutním působení částic může dojít k zvýraznění symptomů u astmatiků a navýšení celkové nemocnosti a úmrtnosti populace.

Dlouhodobé vystavení působení částic může vést ke vzniku chronické bronchitidy nebo ke zkrácení očekávané délky života. V poslední době bylo zjištěno, že nejzávažnější zdravotní dopady (včetně zvýšené úmrtnosti), mají jemné částice frakce PM<sub>2,5</sub>, popřípadě částice frakce PM<sub>10</sub>, které se při vdechnutí dostávají do spodních částí dýchací soustavy. Míra zdravotních důsledků je ovlivněna řadou faktorů, jako je například aktuální zdravotní stav jedince, alergická dispozice, nebo kouření. Citlivou skupinou jsou děti, starší lidé a lidé trpící onemocněním dýchací a oběhové soustavy.

Tyto částice jsou stanovovány nejčastěji gravimetricky. Částice jsou hromaděny na filtru ze skelných mikrovláken po dobu 24 hodin, kdy je prosáván vzduch objemu až 2000 m<sup>3</sup>. Filtr je posléze zvážen. Váží se filtr před a poté i po expozici. Výsledek je udáván v μg/m<sup>3</sup>. EPA metoda doporučuje používat filtry rozměrů 20x25 cm, nebo jiné metody filtry kruhového tvaru průměru 10 cm. Lze také využít i papírové filtry a množství zachycených částic je poté vyhodnoceno fotometricky

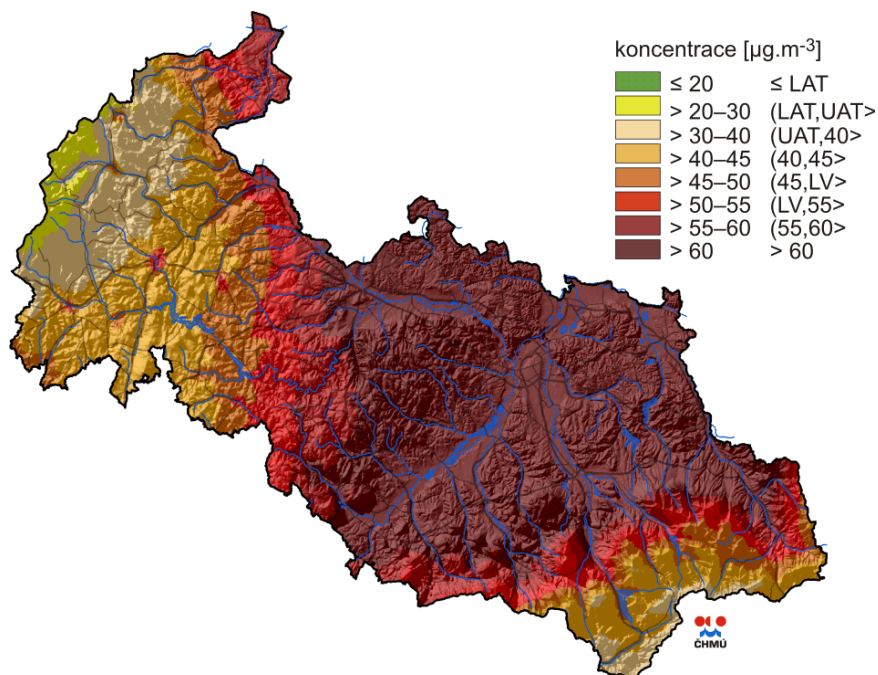
denzitometrem při 400 nm s fotoelektrickým násobičem. Je změřen exponovaný úsek (absorbance) a odečtena absorbance neexponovaného filtračního papíru. Filtry z celulózy (papírové) jsou zadržovány částice větší než 2,5  $\mu\text{m}$ . Pokud mají být zadrženy menší částice, je nutné použití filtrů ze skelných mikrovláken. Pak je namísto absorbance měřeno snížení intenzity odraženého záření. Bílým filtrem je odraženo dopadající záření mnohem více než pomocí filtru se zadržnými prachovými částicemi.

Zadržené prachové částice na filtrech mohou být využity i na stanovení kovů v ovzduší, kdy jsou filtry rozstříhány na proužky a je provedena extrakce kovů pomocí roztoku kyseliny dusičné a chlorovodíkové. Následně je možné použít ke stanovení obsahu kovů v prachových částicích polarografické metody.

Tuhými částicemi v ovzduší mohou být i saze, grafit, uhelný prach, prachy kovů, apod. O některých bylo pojednáno v předešlé kapitole.

*Zajímavost: Znečištění ovzduší suspendovanými částicemi frakce  $PM_{10}$  zůstává jedním z hlavních problémů zajištění kvality ovzduší. Téměř na všech lokalitách České republiky je od roku 2001 do roku 2003 patrný vzestupný trend ve znečištění ovzduší  $PM_{10}$ . Po zakolísání v roce 2004 byl v roce 2005 vzestupný trend pozorován téměř ve všech lokalitách. V roce 2006 tento trend pokračoval na většině lokalit u ročních průměrů. V roce 2007 došlo naopak k poklesu koncentrací  $PM_{10}$ . V roce 2008 klesající trend ve znečištění  $PM_{10}$  pokračoval na většině lokalit zejména v denních koncentracích. V roce 2009 převažoval mírný vzestup, více patrný v aglomeraci Moravskoslezského kraje. V roce 2010 došlo k nárůstu koncentrací  $PM_{10}$ , a to v denních i ročních imisních charakteristikách. Největší nárůst byl opět zaznamenán v zóně Moravskoslezského kraje. Vzestup koncentrací suspendovaných částic v roce 2010 byl dán zejména opakovaným výskytem nepříznivých meteorologických a rozptylových podmínek v zimním období na začátku (leden a únor) i ke konci roku (říjen až prosinec). Nárůst koncentrací  $PM_{10}$  byl v roce 2010 pravděpodobně způsoben i nejchladnější topnou sezónou za posledních 10 let. V roce 2011 byl zaznamenán nepatrný pokles 36. nejvyšší koncentrace  $PM_{10}$  (v průměru pro všechny typy stanic). Nicméně byl zaznamenán nárůst koncentrací na městských dopravních úsecích, a to o přibližně 8 % ( $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), v porovnání s rokem 2010. Naopak průměrná koncentrace na většině venkovských stanic klesla pod hodnotu denního imisního limitu, koncentrace na ostatních typech lokalit byly nadlimitní.*

Na základě dat z lokalit, kde alespoň jednou došlo k překročení ročního imisního limitu za posledních 5 let (2007–2011), jasně vyplývá, že nejzátíženější oblastí je Ostravsko-Karvinsko, pak aglomerace (Praha a Brno) a Kladensko. Z dat dále plyne, že největší imisní zatížení  $PM_{10}$  bylo zaznamenáno v roce 2010, pokud je hodnoceno posledních 5 let, viz Obr. 1.25.



**Obr. 1.25** Pole 36., nejvyšší 24hod. koncentrace  $\text{PM}_{10}$ , Moravskoslezská aglomerace, rok 2011



### Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Tuhé částice v ovzduší-rozdělení, stanovení tuhých částic v ovzduší-techniky stanovení.



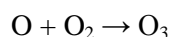
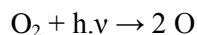
### Otázky k probranému učivu

Otázka 1.12 Co znamená  $\text{PM}_{2,5}$  a  $\text{PM}_{10}$ ?

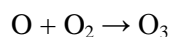
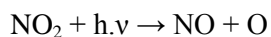
Otázka 1.13 Jak vznikají sekundární tuhé částice?

## 1.8 Stanovení ozónu

**Ozón** vzniká působením UV záření na atmosférický kyslík a oxidy dusíku. Pokud vzniká ozón působením na kyslík UV zářením, je tato reakce užitečná, protože vzniká ozónová vrstva ve výšce 25-32 km, která chrání Zemi před UV zářením a díky této vrstvě je na Zemi život takový, jak je znám.



Vzniká-li ovšem ozón působením UV záření s oxidy dusíku, tato reakce je již škodlivá pro životní prostředí, protože ozón se hromadí ve spodních vrstvách atmosféry, bývá při zemi, tedy se jedná o **přízemní ozón** (nejčastěji z automobilové dopravy), vznikající především v oblasti měst a velkých průmyslových areálů. Vytváří se následně smog, jenž obsahuje různé oxidy síry, dusíku. Je pozorována i zvýšená koncentrace přízemního ozónu a smog je tvořen i aerosolem. Nejvíce jsou přízemním ozónem zasaženy Morava a střední Čechy.



Ozon ( $\text{O}_3$ ) je silně jedovatý, už 1 ppm ve vzduchu způsobuje za 1 hodinu pobytu kašel a únavu, při 1-10 ppm nastává až bezvědomí a při 1000 ppm způsobuje v několika minutách smrt. Protože zabíjí i mikroorganismy, je používán k desinfekci uzavřených prostor (například operačních sálů) a jako náhrada chloru ve vodárenských úpravárnách (ozonizace vody namísto chlorování). Vzniká také při elektrických výbojích (při bouřkách, nebo záměrně v ozonizátorech) a vzniká i v přízemní vrstvě ovzduší, zvláště při silném provozu motorových vozidel (má podíl na vzniku smogu). Byl zjištěn i při provozu kopírek a tam může především působit obsluze trvalé zdravotní potíže.

Nejvyšší přípustné koncentrace v řadě zemí jsou do  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Pokud je odebírán ozón z ovzduší, musí vzduch s ozónem přijít do kontaktu jen se sklem nebo teflonem.

Ke stanovení obsahu ozónu je například používáno měření absorpance při 250-260 nm, kde je pro ozón pozorováno absorpční maximum. Nejčastější metodou stanovení ozónu je ovšem chemiluminiscenční metoda (obdobně jako při analýze NO v ovzduší – viz Obr. 1.18; str. 42, v kapitole 1.5.1). Je smíchán vzduch, který obsahuje ozón s ethylenem, čímž tato reakce vyvolá chemiluminiscenci. Ke smísení je používána pyrexová nádoba, kde se dvěma soustřednými trubicemi je přiváděn vzduch a ethylen. K plochému dnu nádoby je umístěn fotoelektrický násobič a tím je změřena absorpance při 430 nm. Další monitoring ozónu lze provést pomocí coulometrie, podobně jako při stanovení  $\text{SO}_2$  (viz Obr. 1.16 na stránce 32; kapitola 1.4.1). Na shodném principu je možné stanovit průměrné koncentrace ozónu pomocí sorpce na impinger. Ten obsahuje obvykle 1% roztok KI v 0,1 mol/l fosforečnanovém pufru při hodnotě pH 6,8. Následně je uvolněn jód, který je stanoven

fotometrickou koncovkou, jako trijodidový anion  $I_3^-$  při 352 nm. Negativní vliv  $SO_2$  je odstraněn průchodem vzduchu přes suchou vložku ze skelné tkaniny, která je napuštěna kyselinou chromovou. Vhodnější je však určení koncentrace  $SO_2$  a  $NO_2$  zvlášť a provedení následného odečtu od výsledku.

## 1.9 Stanovení sloučenin fluoru v ovzduší

Nejdůležitější sloučeniny fluoru v ovzduší jsou **fluorovodík**, **fluor** a **fluorid křemičitý**. **Fluorovodík** je většinou vázán na alkalické prachové částice, čímž posléze vytváří fluoridy. Hlavním zdrojem znečištění je považován chemický průmysl. Dále mohou být přítomny sloučeniny fluoru v ovzduší při zpracování fosfátů, stavebních hmot, sklářství a také u tepelných elektráren, protože ty spalují uhlí. Fluorovodík, který takto vznikne, se váže následně na popílek. Jsou známy jak anorganické, tak organické sloučeniny fluoru. Obecně jsou sloučeninami fluoru v ovzduší poškozovány lesy. Imisní limity pro anorganické sloučeniny fluoru jsou  $IH_k$  20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a  $IH_d$  5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Plynný fluor má účinek chemický i termický. Přímý proud  $F_2$  působí na kůži jako plamen, nižší koncentrace plynného fluoru způsobuje překrvení kůže, otok, zblednutí. Postižené místo silně bolí, tvoří se vředy. Při nízkých koncentracích dochází k zánětu dýchacích cest a spojivek, objevují se zažívací poruchy. Koncentrace 50 ppm je již nesnesitelná; NPK-P (nejvyšší přípustná koncentrace pro vnější prostředí) pro plynný fluor je 0,64 ppm, tedy 1  $\text{mg}/\text{m}^3$ .

HF (plynný fluorovodík) v nižší koncentraci vyvolává kašel, pocit dušení a třesavku, po latenci 48 hodin pak vyvolává horečku, svírání na prsou a těžké poškození plic. Ve vyšší koncentraci způsobuje mimo dechových potíží i zvracení a posléze smrt. NPK-P je 2,45 ppm, což odpovídá 2  $\text{mg}/\text{m}^3$ .

Určení sloučenin fluoru se liší podle toho, je-li fluor vázán na prachové částice, nebo je-li v plynné formě. Je-li vázán na prachové částice, je zachycen na filtrech ze skelných vláken a fluorovodík na papírových filtrech s  $\text{NaHCO}_3$  a glycerinem. Výluhy těchto filtrů a obsah fluoru je určen pomocí fluoridové iontové selektivní elektrody, nebo iontovou chromatografií, či kapalinovou chromatografií iontového páru. Potenciometrické stanovení fluoridovou elektrodou vyžaduje pečlivé provedení kalibrační závislosti a přesné úpravy pH. Může být požadováno i maskování některých iontů, především hliníku. Takto je možné detekovat i 2  $\mu\text{mol}/\text{l}$  fluoru. U iontové chromatografie je nutné dát pozor na anionty některých organických kyselin, které mohou být v ovzduší, či vznikají při oxidaci glycerinem. Chromatografie iontového páru využívá kolony s obrácenými fázemi, při níž jsou fluoridy eluovány pomocí gradientu roztoku tetrabutylamonium hydroxidu koncentrace 7-10  $\text{mol}/\text{l}$ . Je používán poté potlačovací roztok koncentrace 12,6  $\text{mmol}/\text{l}$  kyseliny sírové a vodivostním detektorem je detekováno množství fluoridů a to až 0,5  $\mu\text{mol}/\text{l}$ .

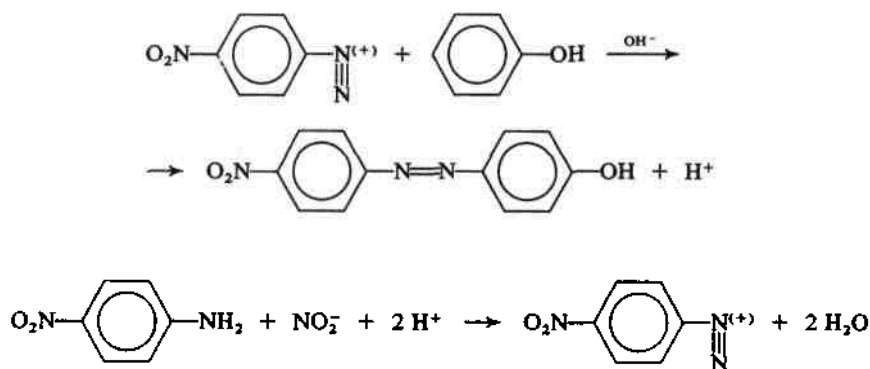
## 1.10 Určování plynných emisí (fenol, formaldehyd)

V praxi je často určován **obsah fenolu a formaldehydu** v odpadním vzduchu.

**Fenoly** působí místně silněji než alkoholy, leptají jako kyseliny. Hlavní účinek mají na nervstvo, játra, krev, poškozují oči, jedná se o alergeny, jsou karcinogenní, všechny se vstřebávají kůží. Fenol jako takový je toxický a žíravý. Lehčí a kratší zasažení kůže se hojí dobře, zprvu dochází ke znečistivění, pak zbělení a sloupání. Delší zasažení může vést až ke gangréně. Už 3% roztok poškozuje rohovku, ale i 10% roztok může být bez následků při rychlém výplachu. Při požití způsobuje fenol poleptání (0,5% roztok je bez následků). Fenol postihuje ústřední nervstvo, kdy nejdříve dráždí, pak tlumí; způsobuje bolest hlavy, hučení v uších, dušnost, bledost, pocení, povrchní dýchání, slábnoucí tep, nastává pokles tělesné teploty. Smrt je způsobena po požití 1-10 g fenolu. Má vliv na funkci ledvin, srdce, jater, slinivky břišní i sleziny. Chronická otrava se projevuje podrážděností, nespavostí, únavou, bolestmi hlavy, závratěmi až mdlobami a poklesem krevního tlaku. Postižený trpí zvracením, sliněním, polykacími potížemi, nechutenstvím a průjmy, což má za následek hubnutí, dochází k poškození jater a ledvin, mohou vznikat alergické vyrážky a je také podezřelý na karcinogenní účinky.

Stanovení emisí **fenolů** ve znečištěném vzduchu je prováděna nejčastěji fotometricky. Odběr odpadního plynu je proveden impingerem, kde je pipetováno 40 ml chloroformu a poté je zařazena promývačka s 50 ml vody. Průtok by měl být cca 50 l/30 minut. Následuje fotometrické stanovení fenolu reakcí se 4-aminoantipyrinem. Toto stanovení není selektivní pro fenol (lepší je stanovení s p-nitranilinem), ale je stanovena takto suma fenolů a to ortho- a meta-substituovaných fenolů a podle hodnoty pH i para-substituovaných fenolů se substituenty typu karboxyl-, halogen-, methoxy- a sulfonových skupin. Není možné však provést stanovení para-substituovaných fenolů se substituenty typu alkyl-, aryl-, nitro, benzoyl-, nitroso- a aldehydických fenolů. Této metody je možné použít i pro stanovení ve vodách. Obsah impingerů je slit dohromady a doplněn chloroformem na objem 120 ml. Obsah je následně přelit do dělicí nálevky a přidáno 100 ml vody. Po přidavku 40 ml tlumivého roztoku (350 ml amoniaku a 54 g chloridu amonného v 1 litru vody) je přidáno 2 ml čerstvě připraveného roztoku 4-aminoantipyrinu ve 100 ml vody a po dvou minutách pak 5 ml roztoku  $K_3[Fe(CN)_6]$  – 8 g na 100 ml vody. Po intenzivním třepání se vrstvy nechají odsadit. Spodní organická fáze je přes suchý filtr nalita do kyvety a je změřena absorbance při 460 nm proti slepému stanovení. Kalibrace je dělána pomocí standardního roztoku fenolu. Obsah fenolů je udáván v ng.

Metoda s p-nitroanilinem využívá tvorby azobarviv kopulací fenolů těkajících s vodní párou v alkalickém prostředí s diazoniovou solí p-nitranilinu, viz rovnice:



Fenoly jsou ze vzorku oddělovány destilací z prostředí okyseleného kyselinou fosforečnou, která obsahuje ještě  $\text{CuSO}_4$  a  $\text{CoSO}_4$ . Za podmínek destilace přecházejí do destilátů prakticky jen jednosytné fenoly. Jednotlivé fenoly, dávají při stejné hmotnostní koncentraci různou intenzitu zbarvení, proto je za standardní látku volen fenol. Spektrofotometrické stanovení je provedeno přímo, nebo při koncentracích pod 0,05 mg/l po extrakci fenolů do butanolu.

Potřebné množství diazotovaného roztoku p-nitranilinu (cca 40 ml) je připraveno v Erlenmeyerově baňce, popřípadě v kádince, přidáním jedné kapky nasyceného roztoku dusitanu sodného na každých 5 ml roztoku p-nitranilinu, tedy 10-12 kapek dusitanu sodného. Vzniklý roztok musí být takřka bezbarvý. Vzorek v odměrné baňce je doplněn po rysku a odlit do 150 ml kádinky beze zbytku. Ke vzorkům v kádinkách je přidáno 2 ml roztoku uhličitanu sodného a směs je promíchána. Potom jsou přidány 4 ml diazotovaného roztoku p-nitranilinu a směs je znovu promíchána. Po době 15 minut od přidání diazotovaného roztoku p-nitranilinu je změřena absorbance vzniklého zbarvení (žlutohnědé) při vlnové délce 470 nm proti slepému stanovení.

**Formaldehyd** je silně rozšířen v ovzduší. Hlavním zdrojem znečištění jsou provozy průmyslu nábytkářského apod., či obytné budovy. Je součástí různých pryskyřic pro výrobu překližek, dřevotřískových desek, barviv a celé řady textilních vláken. Je součástí všech koberců v domácnostech i kancelářích. Stále je uvolňován do ovzduší. Je uvolňován i z nábytku a podlahových krytin. Je používán i u domů, které jsou tepelně izolovány pěnou na bázi močovina-formaldehyd. Zdrojem formaldehydu jsou i desinfekční a kosmetické přípravky. Jedná se o bezbarvý plyn s bodem varu –  $19,5\text{ }^\circ\text{C}$ . Je dobře rozpustný ve vodě i v organických rozpouštědlech. Má typický štiplavý a dusivý zápach. Je dobře hořlavý a je prokázán karcinogen.  $\text{IH}_k$  formaldehydu je  $0,050\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$  a  $\text{IH}_d$   $0,035\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Už jde cítit při 0,1-1,0 ppm, kdy působí dráždivě na oči. Nejvyšší přípustná koncentrace pro pracovní prostředí je 1-2 ppm, například pro USA až 3 ppm.

Páry formaldehydu (formalínu) silně dráždí. Jedná se o takzvaný protoplasmatický jed (váže se na vápník, přičemž způsobuje následně křehnutí kostí), vstřebává se kůží, plicemi i zažívacím traktem. V organismu se mění na kyselinu mravenčí, částečně i na methylalkohol. Smrtelnou je dávka



cca 30 ml formalinu. Kůže působením formaldehydu tvrdne, oko se vážně poškozuje. Je pravděpodobně karcinogenní a mutagenní. V praxi se s ním setkávají obyvatelé při odpařování z fenolformaldehydových pryskyřic (z dřevotřískového nábytku, koberců, obkladů, apod.) a je používán i pro uchovávání tkání a celých organismů pro lékařské a muzejní účely.

Formaldehyd je často stanoven v ovzduší fotometricky. V pracovním ovzduší je formaldehyd absorbován přes dva impingery o objemu 50 ml, které jsou umístěny v Dewarových nádobách a chlazeny ledem a solí při 0 °C. Po absorpci je provedeno fotometrické stanovení s 3-methyl-2-benzothiazolinon hydrazon hydrochloridem (MBTH.HCl) v přítomnosti oxidačního činidla na modré tetraazapentamethincyaninové barvivo. Následně je měřena absorbance při 622 nm. Do obou impingerů je napipetováno 5 ml roztoku MBTH.HCl (0,05 g MBTH.HCl ve 100 ml vody) a poté jsou ochlazeny impingery na 0 °C. Vzduch je prosáván rychlostí 1 l/minutu. Po absorpci jsou oba impingery doplněny vodou na 10 ml a ponechány stát 1 hodinu ve tmě při pokojové teplotě. Oba vzorky jsou stanovovány odděleně. Do každého impingeru je pipetováno 2 ml oxidačního činidla (1 g FeCl<sub>3</sub> a 1,6 g kyseliny amidosulfonové ve 100 ml vody). Vzorky jsou poté protřepány a ponechány v klidu 20 minut (uzavřeny jsou oba impingery a dány do tmy). K měření je použita 1 cm kyveta na měření absorbancí při 622 nm. Metodu je možné použít i pro stanovení formaldehydu ve vodách v koncentracích 0,1-10 mg/l.

Stanovení formaldehydu ve volném ovzduší kapalinovou chromatografií. Stopová množství formaldehydu jsou převedeny na hydrazon. Vzduch je prosáván impingerem, kde je okyselený roztok dinitrofenylhydrazinu. V impingeru je formaldehyd koncentrován a vzniká hydrazon. Ten je chromatograficky separován. Detekce formaldehydu je provedena přes fotometrický detektor. Používány jsou 50 ml impingery, každý obsahuje 14,3 ml acetonitrilu s 0,1 ml HClO<sub>4</sub> 70% a 5 mg dinitrofenylhydrazinu, nebo v jednom impingeru o objemu 100 ml je 20 ml acetonitrilu s 10 ml methanolu, s 5 ml 85% kyseliny fosforečné a 100 mg dinitrofenylhydrazinu. Průtok pro oba případy je cca 0,5 l/minutu. Mimo impingerů lze použít i sorpční trubičky plněné sorbentem (Chromosorb P-aluminosilikátový nosič) s dinitrofenylhydrazinem. Lze místo toho použít i dansylhydrazin, který je na silikagelu. Extrakce je pak provedena pomocí CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Extrakt je poté odpařen. Odparek je rozpuštěn v 0,2 ml acetonitrilu a objem vzorku 10 µl je poté vstříknut do kolony. Pozor se musí dát na přítomnost dalších aldehydů a ketonů-acetaldehyd, propanal, akrolein, aceton, benzaldehyd apod. Směs hydrazonů je poté separována kapalinovou chromatografií s obrácenými fázemi s kolonami mající silikagel spolu s oktadecylovými skupinami. Kolony jsou eluovány směsí methanolu a vody (70:30 až 84:16), nebo gradientem 20-80 % acetonitrilu ve směsi s vodou. Detekce je provedena fotometricky při 345-365 nm, či amperometricky při -0,8 V proti Ag/AgCl elektrodě, kdy jsou redukovány nitroskupiny. Lze použít i fluorimetrickou detekci s excitací při 355 nm a emisí při 525 nm. Dá se takto detekovat až 10 pg formaldehydu.

Formaldehyd je možné detekovat i v kouřových plynech při emisi ze spaloven. Jedná se o spalování v kotelnách, automobilových motorech, či při zpracování plastů. Mohou to být i produkty fotochemické oxidace uhlovodíků v atmosféře. Emise formaldehydu je maximálně povolena do 20 mg/m<sup>3</sup>, u vyšších aldehydů jen do 0,1 mg/m<sup>3</sup>. K záchytu je používán anulární denuder (4 soustředné trubky, střed je tvořen skleněným trnem, délka denuderu je 240 mm, vnější průměr pak 28 mm). Absorpční roztok obsahuje kyselinu fosforečnou a 2,4-dinitrofenylhydrazin v acetonitrilu. Mez detekce je cca 300 ng/l pro aldehydy C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Analýza je prováděna kapalinovou chromatografií na koloně C18 směsi acetonitril:voda (6:4) s fotometrickou detekcí při 365 nm.



### Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Stanovení ozónu-techniky stanovení, přízemní ozón, stanovení sloučenin fluoru-rozdělení sloučenin, toxikologické informace, určení plynných emisí-fenol, formaldehyd, metoda s p-nitroanilinem, s 4-aminoantipyrinem.



### Otázky k probranému učivu

- Otázka 1.14 Popište techniky stanovení formaldehydu ve volném ovzduší a v kouřových plynech.  
Otázka 1.15 Co nazýváme Chromosorb a MBTH.HCl?  
Otázka 1.16 Napište rovnice vzniku ozónu.



### Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

Popl, M., Fährnich, J.: Analytická chemie životního prostředí, Fakulta chemicko-inženýrská, VŠCHT Praha, 1999, vydavatelství VŠCHT, vydání čtvrté, 218 s.

<http://www.irz.cz/node/178#ovzdusi>.

Andersson J.T. a Weis U.: Gas Chromatographic Determination of Polycyclic Aromatic Compounds with Fluorinated Analogues as Internal Standards, J. Chromatogr. A. 659 (1994) 151–161.

Ardrey R.E. a Moffat A.C.: Gas-liquid chromatographic retention indices of 1318 substances of toxicological interest on SE-30 or OV-1 stationary phase, J. Chromatogr. 220 (1981) 195–252.

Beernaert H.: Gas Chromatographic Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, J. Chromatogr. 173 (1979) 109–118.

Chen P.H., Keeran W.S., Van Ausdale W.A., Schindler D.R., Roberts D.W., Durlak S.K., Biswas P., Shi J. a Bernhard M.J.: Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon particulate and gaseous emissions from polystyrene combustion, Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 2301–2307.

ISO 11338–1 Stationary source emissions – Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons – Part 1: Sampling, ISO Geneve 2003.

ISO 11338-2 Stationary source emissions – Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons – Part 2: Sample preparation, clean-up and determination, ISO Geneve 2003.

Lacorte S., Guiffard I., Fraisse D. a Barceló D.: Broad spectrum analysis of 109 priority compounds listed in the 76/464/CEE council directive using solid-phase extraction and GC/EI/MS, *Anal. Chem.* 72 (2000) 1430–1440.

Lee M.L., Vassilaros D.L., White C.M. a Novotny M.: Retention Indices for Programmed-Temperature Capillary-Column Gas Chromatography of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Anal. Chem.* 51 (1979) 768–773.

Naikwadi K.P., Charbonneau G.M., Karasek F.W. a Clement, R.E.: Separation and Identification of Organic Compounds in Air Particulate Extracts by High-Performance Liquid Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *J. Chromatogr.* 398 (1987) 227–237.

NIOSH method 5506, Polynuclear aromatic hydrocarbons by HPLC, *Manual of Analytical Methods (NMAM)*, 4. vydání 1994.

NIOSH method 5515, Polynuclear aromatic hydrocarbons by GC, *Manual of Analytical Methods (NMAM)*, 4. vydání 1994.

Oda J., Ichikawa S. a Mori T.: Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates by capillary GC/MS method with programmed temperature relative retention index, *Bunseki Kagaku* 45 (1996) 825–835.

Ramsay J.D., Lee T.D., Osselton M.D. a Moffat A.C.: Gas-liquid chromatographic retention indices of 296 non-drug substances on SE-30 or OV-1 likely to be encountered in toxicological analyses, *J. Chromatogr.* 184 (1980) 185–206.

Ré-Poppi N. a Santiago-Silva M.R.: Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons and methoxylated phenols in wood smoke emitted during production of charcoal, *Chromatographia* 55 (2002) 475–481.

Restek, Restek International, 1999 Product Guide, 1 (1999) 578–591.

Tucminen A., Wickstrom K. a Pyysalo H.: Determination of Polycyclic Aromatic Compounds by GLC-Selected Ion Monitoring (SIM) Technique, *J. Hi. Res. Chromatogr. & Chromatogr. Comm.* (1986) 469–471.

Vreuls R.J.J., Dallüge J. a Brinkman U.A.Th.: Gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry for sensitive determination of organic microcontaminants, *J. Microcolumn Sep.* 11 (1999) 663–675.

Williams P.T. a Horne P.A.: Analysis of aromatic hydrocarbons in pyrolytic oil derived from biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 31 (1995) 15–37.

Yasuhara A., Shiraishi H., Nishikawa M., Yamamoto T., Uehiro T., Nakasugi O., Okumura T., Kenmotsu K., Fukui H., Nagase M., Ono Y., Kawagoshi Y., Baba K. a Noma Y.: Determination of organic components in leachates from hazardous waste disposal sites in Japan by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 774 (1997) 321–332.

Zenkevich I.G.: Informational Maintenance of Gas Chromatographic Identification of Organic Compounds in Ecoanalytical Investigations, *Z. Anal. Chem.* 51 (1996) 1140–1148.

Zhang M., Chen B., Shen S. a Chen S.: Compositional studies of high-temperature coal tar by g.c.-FT-i.r. analysis of middle oil fractions, *Fuel* 76 (1997) 415–423.

Guillen M.D.: Food Addit. Contam 11, 669 (1994).

Moret S., Grob K., Conte L.S.: Z. Lebensm. Inters. Forsch A 204, 241 (1997).

Horálek, J., Livorová, H. (1998): Metodika vytváření map emisních toků, územního rozložení imisí znečišťujících látek a jejich depozice. PPŽP/520/4/97 Stanovení účinkových parametrů aplikovaných při přípravě konceptů protokolů 2. generace k EHS/OSN CLRTAP v reálných podmínkách ČR. Praha.

ČHMÚ (2012): Znečištění ovzduší a atmosférická depozice v datech, Česká republika 2011 – Air Pollution and Atmospheric Deposition in Data, the Czech Republic 2011, ČHMÚ, Praha.

VaV/740/2/00 „Vyhodnocení připravenosti České republiky splnit požadavky na kvalitu ovzduší podle směrnic EU a konvence CLRTAP“.

Council Decision 97/101/EC of 27 January 1997 establishing a reciprocal exchange of information and data from networks and individual stations measuring ambient air pollution within the Member States. Official Journal of the European Communities, No. L 35/14. EC, 1997.

Larsen, S., Sluyter, R., Helmis, C. (1999): Criteria for EUROAIRNET. The EEA Air Quality Monitoring and Information Network. Technical Report no. 12. EEA, Copenhagen.

Čapek, R., Mikšovský, M., Mucha, L. (1992): Geografická kartografie. [Geographical cartography.] Praha.

Fiala, J. a kol. (2000): Rozvoj postupů objektivního mapování území z hlediska překračování imisních úrovní a kritických zátěží. Zpráva o řešení dílčího úkolu DU02 projektu VaV/740/2/00. ČHMÚ, Praha 2000.

EC (1996): Council Directive 96/62/EC of 27 September 1996 on ambient air quality assessment and management. Official Journal of the European Communities, No. L 296/55.

EC (1999): Council Directive 1999/30/EC of 22 April 1999 relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air. Official Journal of the European Communities, No. L 163, pp. 0041–0060.

EC (2000): Council Directive 2000/69/EC of the European Parliament and the Council of 16 November 2000 relating to limit values for benzene and carbon monoxide in ambient air. OJEC L 313/12.

EC (2002): Directive 2002/3/EC of the European Parliament and of the Council of the European Union of 12 February 2002 relating to ozone in ambient air.

EC (1997): Air quality daughter directive, Position paper on lead.

MŽP (1996): Směrnice pro kvalitu ovzduší v Evropě (WHO Regional Publications, European Series, No. 23). [16] EC (1998): Council directive on ambient air quality assessment and management working group on benzene, Position paper.

EC (2001): Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds, Position paper.

EC (2001): Ambient air pollution by mercury, Position paper.

EC (2001): Ambient air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons, Position paper.

[www.epa.gov](http://www.epa.gov).

Dvořáková, M., Fiala, J., Livorová, H., Srněnský, R. (1995): Vypracování postupů pro zohlednění druhů pokryvu terénu při odhadu rychlosti suché depozice SO<sub>2</sub> a prašného aerosolu. Zdokonalení metod územního a časového hodnocení kvality ovzduší. DÚ 6.1.2.1. projektu Informační zabezpečení ochrany ovzduší Státního programu péče o životní prostředí ČR. MS ČHMÚ, Praha.

EEA (2000): Environmental signals 2000. Environmental assessment report No. 6.

Fiala, J. et al. (2003): Integrované hodnocení a řízení kvality ovzduší v návaznosti na dceřiné směrnice týkající se TK, PAHs, PM<sub>10</sub> a benzenu. Projekt VaV/740/3/02. ČHMÚ, Praha.

Kaličinská, J.: Monitorování životního prostředí, první vydání, nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava 2006, 88 s.

Karas, P., Zárybnická, A., Míková, T.: Skoro jasno, vydání první, Česká televize, edice ČT, Praha 2007, 207 s.

Domasová, M., Kožnarová, J., Braniš, M. (2000): Znečištění ovzduší z lokálních zdrojů – případová studie měření koncentrace PM<sub>10</sub> v malé obci během zimních období 1997/98 a 1998/99. Ochrana ovzduší 4–5, 26–28.

Kotlík, B., Kazmarová, H., Kvasničková, S., Keder, J. (2005): Kvalita ovzduší na českých vesnicích – stav v roce 2003 (malá sídla). Ochrana ovzduší 1, 26–28.

EC (2004): Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004, relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. Official Journal of the European Union, No. L 23, pp. 3–16.

ČHMÚ (1994–2005): Znečištění ovzduší na území České republiky v roce ... – Air Pollution in the Czech Republic in ... Ročenky za léta 1993–2004. ČHMÚ, Praha.

J. Horálek, P. Kurfürst, B. Denby, P. de Smet, F. de Leeuw, M. Brabec, J. Fiala (2005): Interpolation and assimilation methods for European scale air quality assessment and mapping. European Topic Centre on Air and Climate Change, ETC/ACC Technical Paper 2005/8.

Gehrig, R., Buchmann, B. (2003): Atmospheric Environment, 37, p. 2571-2580.

[http://www.chmi.cz/meteo/sat/galerie/gal\\_2007/gal\\_2007.html](http://www.chmi.cz/meteo/sat/galerie/gal_2007/gal_2007.html).

Ranalli, A.J., Turk, J.T., Campbell, D.H. (1997): The use of bulk collectors in monitoring wet deposition at high-altitude sites in winter, Water, Air and Soil Pollution, 95, 237–255.

Tesař, M., Fottová, D., Eliáš, V., Šír, M. (2000): Occult precipitation as an important contribution to the wet deposition in Bohemian Forest, Silva Gabreta, Vol. 4, p. 87–96.

Tesař, M., Šír, M., Fottová, D. (2005): Usazené srážky a chemismus malého horského povodí. Sborník konference „Hydrologie malých povodí“. p. 343–350.

De Smet P., Horálek J., Coňková M., Kurfürst P., de Leeuw F., Denby B. (2010). European air quality maps of ozone and PM<sub>10</sub> for 2007 and their uncertainty analysis. ETC/ACC Technical Paper 2008/8. [http://air-climate.eionet.europa.eu/reports/ETCACC\\_TP\\_2009\\_9\\_spatAQmaps\\_2007](http://air-climate.eionet.europa.eu/reports/ETCACC_TP_2009_9_spatAQmaps_2007).

[http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/ovzdusi/dokumenty\\_zdravi/susp\\_castice.pdf](http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/ovzdusi/dokumenty_zdravi/susp_castice.pdf).

Sládeček, J., Blažek, Z., (2000): Aplikace kritérií pro klasifikaci stanic a staničních sítí dle rozhodnutí o výměně dat 97/101/EC a kritérií pro EUROAIRNET na stanice vstupující do procesu hodnocení kvality ovzduší. Zpráva z řešení etapy úkolu DU01–1.E1, projekt VaV/740/2/00. ČHMÚ, Praha.

EC (1997): Position paper on air quality: nitrogen dioxide.

EMEP (2005): The development of European surface ozone. Implications for a revised abatement policy. A contribution from the EU research project NEPAP, Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe EMEP/CCC Report No. 1/2005 (<http://www.nilu.no/projects/ccc/reports/cccr1-2005.pdf>) accessed 10 January 2011.

EC (2008): Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe.

EC (2007): Directive 2007/2/EC of the European Parliament and of the Council of 14 March 2007 establishing an Infrastructure for Spatial Information in the European Community (INSPIRE).

EC (2007): Directive 2007/2/EC of the European Parliament and of the Council of 14 March 2007 establishing an Infrastructure for Spatial Information in the European Community (INSPIRE).

ČSÚ (2012): Výsledky Sčítání lidu, domů a bytů 2011 podle krajů k 26. 3. 2011 [Results of the 2011 Population and Housing Census by the regions, as of 26 March 2011.].

Konozová, G., Skeřil, R. (2011): Koncentrace tuhých částic v ovzduší v bezesrážkových epizodách v Brně (1996–2010). Sborník konference „Ovzduší 2011“. [Concentrations of solid particles in the ambient air in the episodes without precipitation in Brno (1996–2010). In: Collection of conference papers „Air 2011“]. p. 99–104.

Nařízení vlády 42/2011 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 597/2006 Sb., o sledování a vyhodnocování kvality ovzduší, 2011. [Government Order No. 42/2011 Coll., amending the Government Order No. 597/2006 Coll. on monitoring and evaluating the quality of the air.].

Aktualizace programu snižování emisí Moravskoslezského kraje 2010. [Update of the programme for the reduction of emissions in the Moravian-Silesian Region.]. Internet [<http://iszp.kr-moravskoslezsky.cz/assets/ovzduasi/Koncepce/kpse-msk---aktualizace-10-1-2011.pdf>].

Situační zpráva k programu snižování emisí a imisí znečišťujících látek do ovzduší Moravskoslezského kraje 2010. [Situation report on the programme for the reduction of emissions and air pollution in the ambient air in the Moravian-Silesian Region.].

[http://iszp.kr-moravskoslezsky.cz/assets/temata/koncepce/situacni-zprava\\_2011.pdf](http://iszp.kr-moravskoslezsky.cz/assets/temata/koncepce/situacni-zprava_2011.pdf).

Tolazs, R. (2012). Počasí v České republice v roce 2011. [Weather in the Czech Republic in 2011.] Meteorologické zprávy 65: 2, 33–35.

Commission staff working paper establishing guidelines for determination of contributions from the re-suspension of particulates following winter sanding or salting of roads under the Directive 2008/50/EC on ambient air quality and cleaner air for Europe. SEC(2011) 207 final.

Na, K., Sawant, A.A., Song, C., Cocker III, D.R. (2004): Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California, Atmospheric Environment, 38, p. 1345–1355.

Putaud, J.P., Raes, F., Van Dingenen, Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., H. ten Brink, Tørseth K., Wiedensohler A. (2004): A European aerosol phenomenology – 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, Atmospheric Environment, 38, p. 2579–2595.

Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.M., Rodríguez, S., Artíñano, B., Salvador, P., Santos, S.G.D., Patier, R.F., Ruiz, C.R., Rosa, J.D.L., Sánchez de la Campa, A., Menéndez, M. Gil, J.I. (2004): Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in Spain, *J. Aerosol Sci.*, 35 (2004), p. 1151–1172.

Chuang, P.Y., Duvall, R.M., Bae, M.S., Jefferson, A., Schauer, J.J., Yang, H., Yu, J.Z., Kim, J. (2003): Observations of elemental carbon and absorption during ACE-Asia and implications for aerosol radiative properties and climate forcing, *Journal of Geophysical Research*, 108 (D23) p. 8634.

Du Four, V.A., Van Larebeke, N., Janssen, C.R. (2004): Genotoxic and mutagenic activity of environmental air samples in Flanders, *Belgium Mutation Research*, 558, p. 155–167.

Gelencsér, A., May, B., Simpson, D., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., A. Caseiro, Pio, C., Legrand, M. (2007): Source apportionment of PM2.5 organic aerosol over Europe: primary/secondary, natural/anthropogenic, fossil/biogenic origin, *Journal of Geophysical Research*, 112, D23S04, doi:10.1029/2006JD008094.

Jones, A.M., Harrison, R.M., (2005): Interpretation of particulate elemental and organic carbon concentrations at rural, urban and kerbside sites, *Atmospheric Environment*, 39, p. 7114–7126.

<http://www.env.cz/>.

<http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/groc/gr11cz/png/o11-02.png>.

[http://www.mzp.cz/cz/legislativa\\_metodicke\\_pokyny\\_ovzduzi](http://www.mzp.cz/cz/legislativa_metodicke_pokyny_ovzduzi).

zdroj ČHMÚ - <http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/groc/gr11cz/png/o11-02.png>.

<http://www.labicom.cz/administrace/ckfinder/userfiles/images/Sklenene%20mysi.jpg>.

<http://www.spl-bohumin.cz/katalog4.htm>.

[http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/tab\\_roc/2011\\_enh/pdf/limity\\_CZ.pdf](http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/tab_roc/2011_enh/pdf/limity_CZ.pdf).

[http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/tab\\_roc/2011\\_enh/index\\_CZ.html](http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/tab_roc/2011_enh/index_CZ.html).

ČSN EN 14791 Stacionární zdroje emisí - Stanovení oxidu siřičitého – Referenční metoda, ČNI Praha 2006.

ČSN ISO 7935 Stacionární zdroje emisí - Stanovení hmotnostní koncentrace emisí oxidu siřičitého – Charakteristiky automatizovaných měřících metod, ČNI Praha 1998.

ISO 6879:1983 zavedena v ČSN ISO 6879 Kvalita ovzduší - Charakteristiky a návazné pojmy metod měření kvality ovzduší (83 5023).

ISO 7934:1989 zavedena v ČSN ISO 7934 Stacionární zdroje emisí - Stanovení hmotnostní koncentrace emisí oxidu siřičitého - Odměrné stanovení chloristanem barnatým (83 4702).

Herecová, L. Chemicko-analytické metody v bezpečnostním inženýrství a požární ochraně. Edice SPBI Spektrum 80., Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2012, 134 s.

## 2 Monitoring vod (Pavlovský, Vontorová, Praus)

*„Voda je pramen, řeka, jezero, déšť i rosa,  
voda je zdroj mouky, rýže, zeleniny, prosa,  
voda dává květ i trn a citróny i manga,  
voda - to je temná Džamna i posvátná Ganga,  
voda se s námi směje a voda s námi pláče,  
voda nikdy neopouští bdící ani spáče,  
voda je otec i matka, zřídlo všeho bytí.  
Voda budiž pozdravena! Bez ní nelze žít.“*

Snad nejkrásnější citát o důležitosti, funkci a monitoringu vody, slovy klasika hindské poezie Súrjáse, který vyřkl v první polovině 16. století. V této kapitole bude pozornost věnována monitoringu vody.



**Čas ke studiu:** 40 hodin



**Cíl** Po prostudování této kapitoly budete umět:

- definovat typy vod, DH, MH, NPK, koliformní bakterie, MHPR, KTJ,
- popsat znečištění vod, legislativu týkající se vod, samočištění vod, kontaminace pitných vod, vyjadřování výsledků chemického a fyzikálního rozboru vody, kvantitativní vyjádření výsledků rozboru vody, chemický a fyzikální rozbor vody-zkrácené, úplné rozboru vod, sumární ukazatele jakosti vod, rozbor a hodnocení pitných, povrchových a odpadních vod, vyhláška č. 187/2005 Sb., odběr vzorků a jejich konzervace, organoleptické vlastnosti – teplota, barva, zákal, pach, průhlednost, chuť; stanovení obsahu síry, dusíku, fosforu a jeho sloučenin, rozpuštěný kyslík, kyanidy, těžké kovy ve vodách, CHSK, BSK, fenoly, TOC, vápník a hořčík ve vodách, železo ve vodách, stanovení anorganických iontů HPLC, chlor, chloridy, fluoridy, NEL, tenzidy, AOX,
- vyřešit příklady na složení vod, celkovou mineralizaci.





### 2.1 Základní pojmy

**Monitoring vod** slouží ke sledování stavu povrchových, splaškových, odpadních, pitných a podzemních vod. Na základě zjištěných výsledků a jejich vyhodnocení jsou v případě potřeby navrhována opatření s cílem dosáhnout dobrého stavu vod, nebo dobrého ekologického potenciálu. Z tohoto důvodu slouží monitoring vod jako kontrola účinnosti provedených opatření. Většina vod je monitorována v souladu se Směrnicí Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES ustavující činnost Společenství v oblasti vodní politiky. Existují však některé výjimky (například pitná voda na kohoutku spotřebitele - vyhláška č. 187/2005 Sb.). V případě povrchových vod je sledován chemický stav (tzv. prioritní látky) a stav ekologický (biologické složky, hydromorfologie a některé fyzikálně-chemické a chemické parametry). U podzemních vod je sledován stav kvantitativní a chemický.

Nejprve je nutné, viz následující kapitola, definovat vodu jako takovou, rozdělit ji dle jednotlivých funkcí, včetně popisu vyjadřování výsledků stanovení jednotlivých chemických analýz z rozborů vod, než se přistoupí na jednotlivé ukazatele vody, které jsou v praxi hodnoceny a to včetně stanovení iontů a dalších látek obsažených ve vodách. K ochraně vod z pohledu legislativy patří i znalost dalších zákonů, vyhlášek a nařízení.

**Voda** tvoří více než 2/3 povrchu Země, její objem je cca  $1,5 \cdot 10^9 \text{ km}^3$ . Nejvíce je Země tvořena (97 %) vodou mořskou a oceánskou. Tedy jen 3 % tvoří voda sladkovodní, přičemž většina je pak v ledocích. Česká republika je závislá jen na srážkách. Téměř všechna voda je odváděna do řek, které ČR opouštějí.

Voda je chemická sloučenina vodíku a kyslíku, soubor pak tvoří molekuly  $\text{H}_2\text{O}$ . Voda může mít 3 skupenství - **plynné (pára), kapalné (voda) a pevné (led)**. Voda také velmi často tvoří s jinými sloučeninami krystalové struktury minerálů. Je součástí životního prostředí.

#### Voda má tři hlavní funkce:

- a) biologickou - univerzální rozpouštědlo v živých organismech,
- b) zdravotní - osobní a veřejná hygiena člověka, tedy slouží i pro rekreaci, pak k mytí, odstranění odpadů ze životního prostředí, klimatizaci, vytápění, apod. a
- c) kulturní a estetickou funkci - pro tvorbu krajiny z estetického hlediska (tvorba krajiny a architektury).

Vody jsou dále rozlišovány podle původu a podle použití. Podle původu je lze dělit na vody přírodní a odpadní.

### **Mezi přírodní vody patří:**

- a) vody atmosférické,
- b) vody podzemní - půdní prosté a minerální,
- c) vody povrchové - tekoucí, pak stojaté a mořské.

### **Odpadní vody se dělí podle svého původu na:**

- a) odpadní vody splaškové (splašky),
- b) odpadní vody průmyslové - ty se dále dělí podle původu, nebo podle převládající složky.

### **Dle zdrojů znečištění se vody dělí na:**

- a) průmyslové a odpadní (bodové znečištění),
- b) průsakové a splachové (plošné znečištění),
- c) srážkové.

### **Podle způsobu použití se vody dělí na:**

- a) vody pitné,
- b) vody užitkové,
- c) vody provozní,
- d) ostatní - zvláštní požadavky na kvalitu a složení vody mají například vody pro rekreaci, závlahy, chov ryb, vody chladicí, kotelní a další.

**Znečištění vody (povrchových vod)** dnes patří k největším ekologicko-globálním problémům lidstva. To má pak za následek jak ničení ekosystémů, tak u části lidské populace vede k odříznutí od pitné vody.

Obecně je **primární znečištění povrchových vod** způsobeno:

- změnou některých vlastností (mohou být inertní materiály, jako jsou kaolín, půda apod.),
- organickými látkami (přírodního původu-splašky, huminové látky, či antropogenního původu-ropné produkty, fenoly, pesticidy, které zhoršují organoleptické vlastnosti vody, plavou na hladině, zabrání přístupu kyslíku do vody, detergenty, které vytvářejí pěnu),
- anorganickými látkami (zvyšují solnost a korozivnost-NaCl, CaCl<sub>2</sub>, nebo způsobí sekundární znečištění-dusičnany a fosforečnany),
- látkami způsobujícími změnu hodnoty pH (amoniak a kyseliny), či
- látkami toxickými (sloučeniny těžkých kovů-Hg, Cd, Zn, Pb, Cu, Cr, As, apod.).

Na znečištění se výraznou měrou podílí **přímo** vypuštěné odpady (z domácností i průmyslu, zemědělství-hnojiva a pesticidy, nebo spad z ovzduší).

Obecně **sekundární znečištění vod** je dáno zvýšeným výskytem některých mikroorganismů. To může způsobit působení dusičnanů, fosforečnanů (eutrofizace vod-bude zmíněno dále).

Voda má však do určité míry i **samočisticí schopnost** spočívající především v přirozených oxidačních procesech a mikrobiálním rozkladu látek (závisí například na teplotě, nebo provzdušnění vody).

**Povrchové vody** jsou zdrojem pitné a užitkové vody a současně **recipientem** (neboli **vodotečí** v rámci vodohospodářských prací, což jsou vody tekoucí-potoky, řeky, kanály) vod odpadních splaškových i průmyslových. Vlivem znečišťování vod je porušována biologická rovnováha ve vodách, a tím jejich samočisticí schopnost. Záleží jak na množství a složení vod odpadních, tak i na množství a kvalitě vody v recipientu. Vliv odpadních vod je posuzován podle účinků a změn chemických, biologických a estetických, či stupněm poškození veřejných zájmů. Nejzávažnějším negativním projevem znečištění je úhyn ryb (pokud v toku žijí), výskyt pěny, nebo barvy vody. Znečištění se může projevit i nánosy, změnou chemického složení, bakteriálním znečištěním, poškozením biologického stavu (rovnováhy), změnami fyzikálních vlastností (teplota, apod.).

Ke znečištění povrchových vod dochází i další lidskou činností - zemědělskou výrobou, haváriemi, nekázní, atd.

**Znečišťující látky z hlediska jejich vlivu na kvalitu povrchových vod lze rozdělit do tří skupin:**

- látky působící přímo toxicky nebo způsobující senzorycké závady - kyanidy, amoniak, barevné látky, tenzidy,
- látky ovlivňující kyslíkovou bilanci - splaškové vody, odpadní vody z potravinářského průmyslu, ropné látky tvořící film na povrchu, atd.
- látky „inertní“ (rozpuštěné i nerozpuštěné netoxické látky) - jílovité částice, chlorid sodný, atd.

Pod pojem **škodlivé látky** jsou zahrnovány látky působící přímo toxicky, látky zhoršující senzorycké vlastnosti vody a látky odčerpávající kyslík z vody. Proto je nutné rozlišit škodlivost z hlediska **toxického, senzoryckého a z jiných důvodů**. Určitá látka může působit i z více hledisek. Mnohými organickými látkami jsou zhoršovány senzorycké vlastnosti hluboko pod prahem toxicity (některé pesticidy, ropné látky, atd.).

**Znečištění vody může být rozlišováno:**

- **biologické** - zejména silážní šťávy, močůvka, fekálie, hnilý organická hmota,
- **chemické**, které je dále děleno na:

- znečištění průmyslovými hnojivy - obsahují dusík, fosfor. Srážkami jsou tato hnojiva splachována do vodních toků a nádrží, kde způsobují takzvanou **eutrofizaci vody** (nadměrnou zásobenost základními živinami-dusík, fosfor, ...), přičemž nastává přemnožení řas a sinic (tvorba **vodního květu**). Tím je spotřebováván kyslík nutný i pro ostatní organismy. Vodní květ navíc způsobuje odumírání a zahňování vod.
- znečištění ropou a ropnými produkty – je vytvářen tenký filtr na hladině, kterým je zabraňováno okysličování vody a to způsobuje zahňování vod; u ptáků je pozorováno slepení peří a u savců srsti.
- znečištění těžkými kovy - mohou pocházet z vypouštěných odpadů, ze vzdušných emisí; jsou kumulovány v těle ryb, například to jsou Cd, Hg, Pb, As atd., jak již bylo zmíněno.
- znečištění detergenty - což jsou čisticí a mycí prostředky z průmyslu i domácností; obsahující povrchově aktivní látky, vytváří na hladině pěnu, brání výměně plynů a také odmašťují peří ptáků.
- znečištění PCB (polychlorované bifenyly) - složka mazadel, nátěrových hmot, jsou hromaděny v tukové tkáni, navíc jsou silně toxické.
- **fyzikální** - způsobené například odpadním teplem (z elektráren), radioaktivním zářením (ukládání radioaktivního odpadu v kontejnerech na dno moří).

Voda, která je znečištěna člověkem, obsahuje tři hlavní typy organických látek. Jedná se o sacharidy (cukry, celulóza) a to z 82 %, proteiny do 17 % a lipidy do 1 %. Pokud se vyskytnou další látky organického charakteru, je pozměněno složení a jedná se o kontaminaci vod.

Problém znečištění vody je řešen například zaváděním čističek odpadních vod, zabráněním průsaků nežádoucích látek do spodních vod, atd.

### **Klasifikace povrchových vod podle čistoty**

Klasifikační toků se rozumí normované rozřídění vodních toků (řek, potoků, ...) podle jakosti. **Parametry jakosti vody** jsou charakterizovány jakostí vody číselně nebo slovně. Jsou vyjádřeny fyzikálním stavem, chemickým složením a biologickým charakterem vody, kteří živočichové dané vody obývají. Tato klasifikace je dále dělena na **individuální** (například obsah H<sub>2</sub>S, Fe, Mn, další těžké kovy, ...) a **skupinové parametry** (BSK, CHSK, rozpuštěné látky, atd.). Pro praktickou potřebu jsou používána takzvaná **kriteria**. Například **kriteriem kyslíkového režimu** je soubor ukazatelů, mezi které patří **obsah rozpuštěného kyslíku a stupeň nasycení, BSK<sub>5</sub>, CHSK<sub>Mn</sub>, teplota, saprobita a obsah sulfanu**. Mezní hodnotou ukazatele kvality vod je **normativ**. Pro hodnocení kvality vod byly vytvořeny soubory odstupňovaných normativů, které jsou nazývány **klasifikace vod**.

**Podle ČSN 75 7221 Klasifikace jakosti povrchových vod jsou vody rozdělovány do 5 tříd:**

- I. třída - velmi čistá voda,
- II. třída - čistá voda,
- III. třída - znečištěná voda,
- IV. třída - silně znečištěná voda,
- V. třída - velmi silně znečištěná voda.

Běžné hodnocení je prováděno podle vybraných ukazatelů, které jsou podle důležitosti rozděleny do šesti skupin:

- **skupina A**, kde nejčastější příčinou znečištění vod jsou především organické látky, hodnoceno je hlavně **kriterium kyslíkového režimu** – jsou stanovovány hlavně hodnoty BSK<sub>5</sub>, CHSK<sub>Mn</sub>, CHSK<sub>Cr</sub> a rozpuštěný kyslík.
- **skupina B**, kde se jedná o **základní fyzikální a chemické ukazatele**, což je hodnota pH, teplota, rozpuštěné látky, nebo konduktivita, nerozpuštěné látky, amoniakální dusík, dusičnanový dusík a veškerý fosfor.
- **skupina C**, která obsahuje takzvané **doplňující ukazatele**, mezi něž patří obsah vápníku, hořčíku, chloridů, síranů, aniontových tenzidů, nepolárních extrahovatelných látek (NEL) a organicky vázaný chlor.
- **skupina D**, pak je představována **skupinou rizikových prvků (těžkých kovů)**, kam lze zařadit kadmium, rtuť, arsen a olovo.
- **skupina E**, tedy **biologické a mikrobiologické ukazatele** je tvořena saprobním indexem, koliformními, nebo fekálními koliformními bakteriemi.
- **skupina F**, což jsou **ukazatele radioaktivity**, je dána celkovou objemovou aktivitou alfa a celkovou objemovou aktivitou beta.

**Zkouška orientačního zjištění stupně znečištění vody** z pohledu kvality vod je velmi jednoduchá a může být provedena jak v terénu, tak v laboratoři. Do kuželové baňky je odměřeno, či odpipetováno 100 ml vzorku zkoušené vody, pak jsou přidány 3 kapky koncentrované kyseliny sírové a opatrně je vhozeno do roztoku několik skleněných kuliček či kamínků, aby nevystříkl obsah baňky. Je proveden ohřev baňky s roztokem pomocí Bunsenova kahanu na azbestové síťce, která je na trianglu. Do vařícího roztoku je velice pomalu přikapáván z pipety (po kapkách) roztok KMNO<sub>4</sub> tak dlouho, dokud není vzorek vody s kyselinou sírovou v baňce trvale zbarven na růžovofialovou barvu. Je odečtena pak spotřeba manganistanu.

Platí, že:

1. pokud je zbarvení trvalé po přidavku 0,1 ml roztoku  $\text{KMnO}_4$  (2 kapky), lze konstatovat, že voda je poměrně čistá.
2. pokud zbarvení nezmizí ani po přidání dalších 0,5 ml roztoku manganistanu (10 kapek), jedná se o mírně znečištěnou vodu.
3. nezmizí-li zbarvení ani po přidání více než 1 ml roztoku manganistanu (20 kapek), jedná se o silně znečištěnou vodu.

**Jakost vody** je klasifikována i na základě výsledků kontroly z delšího uceleného období (obvykle jeden až pět let).

Čistota z chemického hlediska se povětšinou nekryje s pojmem čistoty bakteriologické. I relativně velmi čisté vody mohou být nebezpečné z hlediska přenosu infekčních chorob. Proto je prováděn **bakteriologický rozbor vod**. Nález koliformních bakterií poukazuje na možnost znečištění patogenními zárodky. Vysoký počet koliformních zárodků může být způsoben i přítomností látek, které tyto mikroorganismy potřebují jako živinu (například odpadní vody z cukrovarů). Nařízením vlády ČR č. 61/2003 Sb. byly stanoveny **ukazatele přípustného stupně znečištění vod**. Jsou závazné pro vodohospodářské orgány při povolování vypouštění odpadních nebo zvláštních vod. Vztahují se jak na maximální koncentraci látek ve vodách vypouštěných (ukazatele I.), tak i na kvalitu povrchových toků vodárenských i ostatních (ukazatele II. a III.). Pro určení jakosti vody jsou rozhodující především výsledky měření provedených při 355denním průtoku. Ukazatele stanovené pro vodárenské toky (úseky vodních toků určené jako zdroj vody k hromadnému zásobování obyvatelstva pitnou vodou) musí být dodrženy na všech místech těchto toků. Ukazatele stanovené pro ostatní toky nemusí být dodrženy v místech, která určí vodohospodářský orgán. Je-li stupeň znečištění již horší než odpovídá některému ukazateli, je další znečišťování odpadními vodami v tomto ukazateli již nepřijatelné.

**Základní ukazatele (II.)**, které nesmějí být překročeny při povolování vypouštění odpadních vod, jsou rozděleny na tyto:

1. biologický stav vyjádřený indexem saprobity  $< 2,2$  u vodárenských toků a  $< 3,2$  u ostatních,
2. normální život pstruhovitých ryb ve vodárenských tocích a kaprovitých v ostatních povrchových tocích,
3. stav bez pachu ve vodárenských tocích a nádržích, slabě cizorodý u ostatních vod,
4. stav, při němž nejsou patrné barevné změny ve vrstvě 20 cm; pro vodárenské toky ve vrstvě 10 cm,
5. teplota do  $20\text{ }^\circ\text{C}$  pro pstruhové a vodárenské toky a do  $26\text{ }^\circ\text{C}$  pro ostatní povrchové vody,
6. neporušená samočisticí schopnost povrchových vod,

7. stav, při kterém nedochází k nadměrnému vývoji nežádoucích organismů, například vodních organismů,
8. stav povrchových vod, při němž nedochází k porušování hygienických požadavků,
9. stav povrchových vod, při němž nedochází v důsledku škodlivého působení látek radionuklidů.

**Základní ukazatele (I.)** jsou ukazatele množství látek v povrchových vodách ve vodárenských a ostatních tocích a jsou uvedeny v příloze 1 nařízení vlády ČR č. 61/2003 Sb.

Jakost a míra znečištění vod je definována těmito pojmy:

- **klasifikace povrchových vod** – normované zařazení toků podle jakosti vody, přičemž parametry charakterizující jakost vody jsou vyjadřovány číselně, případně slovně. Parametry jsou jednak ukazatele a jednak kritéria.
- **ukazatele jakosti vody** – veličiny charakterizující vlastnosti, složení a biologické oživení vody.
- **ukazatele obecné, fyzikální a chemické** – vyjadřují základní vlastnosti vody (jako jsou teplota, pach, barva, ...) a její chemické složení v koncentračních hodnotách uváděných v jednotkách hmotnosti na litr (mg/l).
- **biologické ukazatele** – vyjadřují biologické oživení vody uváděné v počtech organismů nebo kolonií tvořících jednotku (KTJ) v objemové jednotce (v 1 ml vody).
- **vybrané reprezentativní ukazatele** - výběr závisí na způsobu využití sledovaných vod a na předpokládaném znečištění.
- **saprobní index** – číselný výraz pro saprobitu, tj. vlastnosti vodního prostředí, které četnými abiotickými a biotickými faktory řídí složení a vývoj saprobních společenstev.
- **bentos** – společenstvo organismů, hlavně bakterií a živočichů žijících na dně toků a nádrží.
- **samočištění** – přirozené fyzikální, chemické a biologické pochody ve vodách, jejichž následkem se snižuje znečištění vody.
- **eutrofizace** – růst obsahu minerálních živin, zejména forem fosforu a dusíku a následně biomasy autotrofních organismů, tj. sinic, řas a vyšší vegetace.
- **kritérium jakosti vody** – ukazatel, nebo souhrn ukazatelů jakosti, jenž je používán k hodnocení jakosti vody (například kritérium ekologické, atd.).
- **normy jakosti vody** – hodnoty ukazatelů jakosti vody pro konkrétní způsob použití stanovené právními nebo technickými normami.
- **monitoring** – soustavný postup vzorkování a měření vody za účelem zjišťování jakosti, někdy spojený s registrací nebo signalizací.

- **emisní standardy** – nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů znečištění odpadních vod dané příslušným nařízením vlády.
- **imisní standardy (limity)** – nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů přípustného znečištění povrchových vod v jednotkách hmotnosti, radioaktivity, nebo bakteriálního znečištění na jednotku objemu stanovené nařízením vlády.
- **emisní limity** – přípustné hodnoty ukazatelů znečištění odpadních vod, které stanoví vodoprávní úřad v povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových.
- **kombinovaný přístup** – způsob stanovení emisních limitů, založený na požadavku dosažení emisních a imisních standardů a cílového stavu vod ve vodním toku s přihlédnutím k nejvhodnějším dostupným výrobním technologiím čištění odpadních vod.
- **ekvivalentní obyvatel** – je definován produkcí znečištění 60 g BSK<sub>5</sub> za 1 den.
- **dostupná technologie** – v oblasti zneškodňování odpadních vod je to technologie, která odpovídá současnému stavu technického pokroku.

### Samočištění vod

Samočištění vod je dáno souhrnem přirozeně probíhajících fyzikálních, chemických a biologických procesů, kterými vody získávají svoji původní kvalitu. Z fyzikálních procesů se na samočištění podílejí především usazování, koagulace, sorpce, ředění a odplavování sedimentů. K chemickým procesům patří hlavně oxidace, neutralizace a fotochemický rozklad.

Rozhodující roli v samočištěním procesu hrají však procesy biologické. Podílejí se na nich různé organismy, jejichž činnost závisí na charakteru prostředí. Látky organického původu jsou substrátem pro nižší organismy, které se stávají potravou organismů vyšších. Rovněž současně probíhají rozkladné procesy při odumírání organismů. Jedná se hlavně o procesy aerobní. Anaerobní procesy mohou probíhat převážně u dna nádrží a velkých toků. Anaerobní procesy jsou nežádoucí, protože výsledné produkty těchto procesů zhoršují kvalitu vody. Rychlost samočištění ovlivňuje celá řada faktorů: teplota, pH, redoxní potenciál, obsah kyslíku, atd. Všechny uvedené procesy jsou vzájemně propojeny. V každém vodním toku i nádrži probíhá vzájemný koloběh látek. Ve vodě je činnost všech skupin organismů (producentů, destruentů i konzumentů) vzájemně doplňován, a tím je uzavřen koloběh živin. Do tohoto cyklu pak vstupuje znečištění. Společenstva organismů v souvislosti s fyzikálními a chemickými pochody jsou zapojeny do koloběhu a z části ukládány do více či méně aktivních zásob.



### Základní procesy samočištění jsou tyto:

- **fyzikální:**
  - mechanické rozrušování velkých předmětů proudem a sunutím po dně,
  - usazování velkých částic,
  - odplavování pevných částic proudem,
  - vzplývání lehkých částic (tuky, polystyren, oleje, atd.), jejich shlukování a vyplavování - sorpce na povrchu částic (jílovitých), shlukování jemných částeček, jejich nabalování.
- **chemické:**
  - chemická degradace hmot,
  - fotochemická oxidace látek,
  - neutralizace látek, využití tlumivé kapacity vod,
  - tvorba nerozpustných sraženin.
- **biologické:**
  - anaerobní rozklad organických složek usazenin,
  - zpracování organických látek heterotrofními organismy. Patří sem například potrava ryb, zpracování minerálních živin rostlinami.

**Samočisticí procesy** jsou ovlivněny řadou podmínek. I jednoduchý proces, jako je usazování písku na dně toku, má svůj limit. Je-li výška usazenin na určité úrovni, průtočný prostor je zúžen a další usazování je omezeno. Nejhlavnější součástí samočisticích procesů je/jsou **aerobní biologický proces(y)**. Aerobní biologický rozklad organických látek je limitován obsahem volného kyslíku ve vodě. Nejdůležitějším zdrojem kyslíku ve vodě je atmosféra, za vhodných podmínek to může být i fotosyntéza. Vlivem sezónních (léto - zima) i denních (světlo - tma) podmínek obsah volného kyslíku ve vodě získaného fotosyntézou značně kolísá a nelze s ním při posuzování samočisticích schopností vody trvale počítat. Čím více rozložitelného znečištění ve vodě je, tím více kyslíku aerobní organismy spotřebují. Je-li znečištění vod příliš velké, může obsah volného kyslíku klesnout natolik, že uhynou ryby, posléze i společenstva aerobních organismů, což je rozhodující pro samočištění. Pak převládnou ve vodě anaerobní organismy, což je obvykle projevem hnilobného zápachu vod. Ani při dobrém samočištění za aerobních podmínek nelze vyloučit potíže. Například při zatížení toku minerálními živinami, může dojít k nadměrnému bujení řas. V teplém období s dostatkem slunečního svitu je ve vodě dostatek kyslíku, žádné problémy nejsou. Na podzim s úbytkem slunečního svitu a s poklesem teploty začnou řasy odumírat a stanou se potravou destruentů. To poukazuje na organické znečištění a problémy v kyslíkovém režimu vod.

Lze tedy konstatovat, že každé znečištění, i když je zpracováváno samočisticími procesy, zvyšuje obsah škodlivých látek ve vodách. Dochází k překročení určitých mezí recipientu, což vede ke

změním v režimu samočištění (obvykle běžné znečištění, pokud není vysloveně toxické, radioaktivní nebo tepelné, je dáno směsí organických a anorganických látek). Splachy z polí mohou přinášet především minerální živiny (dusík, fosfor a draslík) a inertní nerozpustné půdní částice. Splašky, hnojívka, silážní šťávy, odpadní vody z potravinářského průmyslu a další látky mohou mít za následek převážně organické znečištění a zatížit recipient, mnohdy i z hlediska kolísání hodnot pH. Je-li vodní prostředí zatíženo směsí organického i anorganického znečištění, má přednost rozklad organické hmoty. Proto na potoce pod vesnicí, nebo pod areálem živočišné výroby, jsou nalézány nejprve šedobílé chomáče kolonií destruentů a teprve později zelené řasové porosty. Pod zdrojem znečištění jsou organické látky rozkládány destruenty, což vede ke snižování obsahu volného kyslíku ve vodě. Reakcí na to je ovšem vzestup intenzity **reaerace** (obnova koncentrace volného O<sub>2</sub> přestupem z atmosféry - čím nižší obsah volného O<sub>2</sub> ve vodě, tím rychlejší je prostup hladinou). Se vzrůstající vzdáleností od zdroje znečištění ubývá ve vodě organického znečištění, samočisticí proces je zpomalován, obsah volného O<sub>2</sub> se vrací na původní hodnotu. Při vyšších hodnotách znečištění, nebo obsahují-li vody velké množství snadno biologicky odbouratelných látek, může dojít k rychlému odbourávání substrátu a aktuální koncentrace kyslíku ve vodě. Ta začne zapáchat, dojde k úhynu ryb atd. Tento stav může přetrvávat až do doby, kdy se opět kyslíkové poměry ve vodách změny ve prospěch aerobních společenstev. Proto jsou na vodních tocích důležité různé peřeje, jezy a překážky, které míchají a čeří vodu, a tím urychlují přestup kyslíku z atmosféry do vody.

### **Kontaminace pitných vod**

Voda, která je používána pro úpravu na vodu pitnou, je získávána z cca 55 % z povrchových vod. Tato povrchová voda je znečištěna především oplachy z polí, například dusičnany, pesticidy, zbytky hnojiv a bakterií. Zdroje podzemní vody jsou tvořeny ze 45 %. Tyto vody mají nadměrnou tvrdost a nadlimitní množství těžkých kovů, což je silně závislé na podloží, ze kterých jsou čerpány.

Do všech zdrojů se navíc dostávají chemické látky z průmyslové výroby. V roce 1998 bylo vyrobeno světovým chemickým průmyslem asi 800 miliónů tun chemických látek, přičemž jeho produkce se každých 7 až 8 let zdvojnásobila. Potenciální toxicita odpadů z této výroby i toxicita výrobků není často vůbec testována. Ve významném množství je vyráběno cca 80 000 druhů látek, což má negativní dopad na stav životního prostředí i z pohledu znečištění vod.

Současné standardy pro pitnou vodu na toto závratné množství chemikálií v životním prostředí reagují mimo jiné i takzvanými skupinovými stanoveními koncentrací řady škodlivých organických látek v pitné vodě. Příkladem rozsáhlých skupin škodlivin (kontaminantů) jsou dnes všudypřítomné ropné látky (NEL), z nichž některé jsou toxické již v nízkých koncentracích. Podobně i polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU), pocházející z provozu motorových vozidel i ze splachů asfaltových vozovek, jsou dnes přítomny ve všech vodách prakticky bez výjimky. Významnou skupinou

kontaminantů jsou sloučeniny obsahující organicky vázaný chlor. Ty poškozují lidské zdraví tak řečeno „bezprahově“, což znamená, že poškozují zdraví v jakémkoliv, tedy i v nepatrném množství.

Ke kontrole nezávadnosti pitných vod existují vyhláška č. 275/2004 Sb., o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy a pak **vyhláška č. 187/2005 Sb. v platném znění, kterou jsou stanoveny hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody**. Je v souladu s právem Evropského společenství (ES), kde jsou stanoveny hygienické limity mikrobiologických, biologických, fyzikálních, chemických a organoleptických ukazatelů jakosti pitné vody, včetně pitné vody balené a teplé vody užitkové.

V této vyhlášce jsou popsány základní pojmy:

- **DH** (doporučená hodnota), což je hodnota ukazatele jakosti vody, která odpovídá optimální koncentraci dané látky z hlediska biologické hodnoty pitné vody; nedodržení DH není důvodem k zákazu používání vody, nebo k výzvě o nápravu příslušného ukazatele,
- **MH** (mezní hodnota) jakostního ukazatele, jejímž nedodržením ztrácí voda vyhovující požadavky v daném ukazateli; jedná se o horní hranici příslušné hodnoty,
- **NMH** (nejvyšší mezní hodnota), tedy hodnota ukazatele zdravotní nezávadnosti, jejíž překročení vylučuje užití vody jako pitné (kromě podmínky, která je stanovena orgánem hygienické služby a to orgánem ochrany veřejného zdraví); nejčastěji se používá pro balené vody,
- **nejvýše přípustná koncentrace (NPK)** určuje množství látky, které nesmí být ve vodě překročeno. Je rozlišováno NPK toxického působení, NPK sensorického působení a NPK nepřímého škodlivého působení,
- **MHPR** (mezní hodnota přijatelného rizika) uvádí hodnotu ukazatele jakosti pitné vody, která u populace vyvolá ( $10^5$  průměrných spotřebitelů) při celoživotní konzumaci jeden případ úmrtí navíc,
- **KTJ** (kolonie tvořící jednotku)-počet bakterií,
- **organotrofní bakterie** lze stanovit jako počty kolonií kultivované při teplotách 22 °C a 36 °C, v porovnání s indikátory fekálního znečištění. Tyto bakterie jsou sice méně hygienicky významné, nicméně jejich vysoké počty jsou jistým indikátorem, že někde něco není v pořádku. Signalizují buď průnik povrchové vody do podzemního zdroje, nebo poruchy a nedostatky v technologii výroby (nedodržování správné výrobní praxe), nebo nevhodnou teplotu při skladování, respektive distribuci. U balených vod mohou být dále známkou toho, že voda obsahuje dostatečné množství živin pro jejich růst a množení a že tedy není moc vhodná pro balení a skladování.

Při zjišťování **bakteriální závadnosti pitných vod** se nepátrá po patogenních (choroboplodných) bakteriích, ale po bakteriích nepatogenních. Pro provozní laboratoře by bylo stanovení patogenů nejen drahé a složité, ale i nebezpečné.

Voda je považována jako **bakteriálně závadná** při pozitivním nálezu nepatogenních bakterií. Tyto bakterie slouží jako indikátor možného fekálního znečištění a tedy přítomnost patogenních bakterií není zcela vyloučena. Jako bakteriálně závadné jsou označovány i vody, obsahující větší množství, nazývaných ve standardu jako počty kolonií při 22 °C a při 36 °C, dříve označované jako „vodní bakterie” **psychofilní a mesofilní** (opět nepatogenní), běžně se vyskytující v přírodních vodách i v půdě. Výsledky jsou pak vyjadřovány v KTJ/objem zkoumaného vzorku vody. Zkratka **KTJ** (kolonii tvořící jednotka) je počet bakterií.

### Vyjadřování výsledků chemického a fyzikálního rozboru vody

Řídí se dle ON 83 0500 Vyjadrovanie výsledkov chemického a fyzikálneho rozboru vôd. 04.1982 a dle Pittera z knihy Hydrochemie (1999) a dalších norem, viz literatura.

Stanovované složky jsou vyjadřovány symbolicky či slovně. Symbolicky je stanovovaná složka vyjádřena pak přes chemický vzorec, značku (například  $\Sigma c$ , apod.), zkratku názvu stanovených látek (např. NEL) či názvu uzančného stanovení (BSK, ...). Slovně pak je stanovovaná složka dána jako obsah dusičnanů, apod. Je používán i název uzančného stanovení, například chemická spotřeba kyslíku, atd. Vyjadřování anorganických látek, například obsah většiny kovů, je označen vždy v elementární formě (Fe, Al, ...). Jsou-li kovy v různém oxidačním stupni, je preferováno označovat obsah prvků jako Cr(III), apod. Obsah makrokomponent (makrosložek), tedy základních kationtů a aniontů ve vodě, je vyjádřován v jednoduché iontové formě ( $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ , ...). Jedná se o ionty  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ . Důležitý je výpočet koncentrace iontově rozpuštěných látek ( $\Sigma c.z$ ) v mmol/l, který je prováděn při kontrole správnosti chemického rozboru vody. Obsah iontů i neelektrolytů, jejichž jednotlivé formy výskytu nelze jednoduše stanovit ( $PO_4^{3-}$ ,  $HBO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $H_2SiO_3$ ,  $H_2S$ ,  $S^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NH_3$ ), je vhodnější psát v elementární formě jako prvky (P, B, Si, S, N). Dnes je více používáno vyjadřování všech kovů i nekovů ve vodách v elementární formě, ale u prvků, kde je možné stanovit více složek, je doporučováno psát například jako  $N-NO_3^-$ ,  $N(NO_3^-)$ ,  $N_{NO_3^-}$ ,  $NO_3^-N$ ,  $(NO_3^-)N$ , apod. Obsah plynů je vyjadřován v molekulární formě ( $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CO_2$ ). Pokud se musí blíže uvést forma stanovované složky, je vyjádření slovní nebo zkratkou (P anorganický, N anorg,  $N_{celk}$ , T – total), je vhodné rozlišit i komplexní formy. Pro vyjadřování množství organických látek je používáno (pro stanovení jako skupiny látek a jejich obsah, jenž je vyjadřován ve zvoleném standardu), například značení jednosytné fenoly (fenol), NEL apod. Další možností značení je chemickým vzorcem, tedy označení látky organické jako chemické individuum ( $CHCl_3$ ), či sumární stanovení organických látek (CHSK apod.).

### Kvantitativní vyjádření výsledků rozboru vody

Kvantitativně jsou výsledky vyjadřovány buď v hmotnostních koncentracích (mg/l) - to platí pro obsah anorganických složek vody (kationty a anionty), rozpuštěné a nerozpuštěné látky, či rozpuštěné anorganické soli, stejně i hodnota celkové mineralizace, nebo pak jako látkové koncentrace (mmol/l) - iontově rozpuštěné látky, neutralizační kapacity apod. Obsah plynů a organických látek ve vodě je vyjádřen v hmotnostních koncentracích. Výjimkou je obsah CO<sub>2</sub>, který lze vyjádřit i látkovou koncentrací. Při velkých koncentracích lze použít i jednotky g/l, mol/l, či u nízkých koncentrací i µg/l nebo µmol/l. Dají se použít i jednotky ppm či ppb. 1 ppm je cca 1 mg/l a 1 ppb pak 1 µg/l.

### Kontrola správnosti rozboru

Musí platit podmínka elektroneutality:

$$\sum c \cdot z = 0,$$

kde:

$c$  - látková koncentrace ionu a

$z$  - je nábojové číslo, které je kladné pro kationty a záporné pro anionty.

Rovnice elektroneutality je psána tak, že na jedné straně jsou kationty a na druhé anionty, viz dále.

$$(\sum c \cdot z)_{\text{kat}} = (\sum c \cdot z)_{\text{an}}$$

Pro přírodní vody platí podmínka elektroneutality:

$$2c(\text{Ca}^{2+}) + 2c(\text{Mg}^{2+}) + c(\text{Na}^+) + c(\text{K}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{Cl}^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{NO}_3^-)$$

Rozbor vody je správný, pokud:

$$\left| 100 \cdot \left( 1 - \frac{(\sum c \cdot z)_{\text{an}}}{(\sum c \cdot z)_{\text{kat}}} \right) \right| \leq 5\%$$

je-li výraz větší než 5 %, tzn.:

1. je chybný rozbor (analýzy je nutné opakovat),
2. do stanovení nejsou zahrnuty všechny iontově rozpuštěné látky.

V Tab. 2.1 jsou uvedeny hodnoty přijatelných odchylek pro posuzování rozboru pitných vod dle normy.

**Tab. 2.1** Hodnoty přijatelných odchylek pro posuzování rozboru pitných vod dle normy.

suma aniontů	přijatelná odchylka	
$(\sum c \cdot z)_{an}$	$(\sum c \cdot z)_{kat} - (\sum c \cdot z)_{an}$	$\left  100 \cdot \left( 1 - \frac{(\sum c \cdot z)_{an}}{(\sum c \cdot z)_{kat}} \right) \right  \leq 5\%$
[mmol/l]	[mmol/l]	[%]
0-3,0	±0,2	-
3,0-10,0	-	±2
10,0-800	-	5

**Tab. 2.2** Mezní, nejvyšší mezní a doporučené hodnoty vybraných obecných chemických a fyzikálních ukazatelů pitné vody dle vyhlášky č. 187/2005 Sb.

ukazatel	hodnota		
	mezní	nejvyšší mezní	doporučená
pH	6,5-9,5		
konduktivita	250 mS/m		
rozpuštěné látky	1000 mg/l		
KNK <sub>4,5</sub>			nad 0,8 mmol/l
CHSK <sub>Mn</sub>	3 mg/l		
Na	200 mg/l		
Ca	≥ 30 mg/l		100 mg/l
Mg	≥ 10 mg/l		30 mg/l
Ca + Mg			0,9-5 mmol/l
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,5 mg/l		
Fe	0,2 mg/l		
Mn	0,05 mg/l	0,5 mg/l	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	250 mg/l		
Cl <sup>-</sup>	100 mg/l	250 mg/l	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50 mg/l		
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		0,5 mg/l	
As		10 µg/l	
benzo[a]pyren		0,01 µg/l	
polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)		0,1 µg/l	
Hg		1,0 µg/l	
celkový organický uhlík (TOC)	5,0 mg/l		
barva		20 mg/l Pt	

**Chemický a fyzikální rozbor vody** zahrnuje stanovení jednotlivých chemických a fyzikálních ukazatelů vody. Jsou prováděny **rozborů úplné** a **zkrácené**, či **rozborů základní**, mezi něž patří stanovení KNK, ZNK, RL, NL, vodivosti a pH, **sumární ukazatele jakosti vod** (TOC, CHSK, BSK, tenzidy, AOX, aj.), makrosložek (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), **rozšířený rozbor**, který zahrnuje další speciální ukazatele, což může být významné pro jakost vod, pak **speciální rozborů** a **rozborů provozní**. Nejčastěji jsou kvůli časové náročnosti a pracnosti prováděny rozborů zkrácené. Výběr ukazatelů je dán druhem analyzované vody. V Tab. 2.2 jsou

uvedeny mezní, nejvyšší mezní a doporučené hodnoty vybraných obecných chemických a fyzikálních ukazatelů pitné vody dle vyhlášky č. 187/2005 Sb.

### **Rozbor a hodnocení pitných vod**

**Jakost pitné vody** (provozní kontrola) ve vodárenství povoluje čtyři typy fyzikálních a chemických rozborů: základní fyzikální a chemický rozbor, kde je určováno 43 ukazatelů vody, rozšířený fyzikální a chemický rozbor, kde je stanoveno 72 ukazatelů vody, pak výběrový fyzikální a chemický rozbor, kde jsou požadovány další ukazatele po dohodě s orgány hygienické služby a provozní rozbor, jenž je dán jen kontrolním stanovením, či hodnotou důležitou pro provoz u jednotlivých stupňů úpravy. Množství škodlivých látek, které mohou obsahovat vody pitné, jsou doplněny o další vyhlášky.

### **Rozbor a hodnocení povrchových vod**

Rozbor vod povrchových má několik účelů. Obecně by měl klasifikovat jakost vod, zjistit a stanovit vhodnost vody pro dané použití, systematicky kontrolovat jakost vod povrchových a zjistit původce havárie. Zde mohou být zahrnuty celé řady norem, přičemž stanovovaných ukazatelů je 36 pro pět tříd jakosti povrchových vod. Vybrané ukazatele jakosti jsou dány v šesti skupinách: kyslíkový režim (rozpuštěný kyslík, BSK<sub>5</sub>, CHSK<sub>Mn</sub>, CHSK<sub>Cr</sub>, apod.), základní chemické a fyzikální ukazatele (pH, teplota, rozpuštěné a nerozpuštěné látky, vodivost, atd.), doplňující chemické ukazatele (Mg, Ca, Cl<sup>-</sup>, sírany, NEL, aniontové tenzidy, apod.), těžké kovy (např. Cd, Hg, As, Zn, Pb, apod.), biologické a mikrobiologické ukazatele a ukazatele radioaktivity.

### **Rozbor a hodnocení odpadních vod**

Rozsah chemického a fyzikálního rozboru je hodnocen pro daný účel, přičemž je zde několik desítek různých ukazatelů, které jsou voleny podle typu vody. Převážně je určováno pět ukazatelů a to teplota, vzhled a barva, ukazatele acidobazické reakce (pH, neutralizační kapacity), ukazatele kyslíkového režimu (CHSK, BSK<sub>5</sub>) a další ukazatele (veškeré rozpuštěné a nerozpuštěné látky, ztráta žiháním, extrahovatelné látky, apod.).

## 2.2 Legislativa k ochraně vod a metodické pokyny

Legislativa k ochraně vod je v ČR důrazně sledována a jsou kladeny vysoké nároky na kvalitu vod.

Legislativa ČR, která se týká hygieny vody, je obsažena především v zákoně o ochraně veřejného zdraví č. 258/2000 Sb. (v platném znění) a k tomuto zákonu se vztahujících vyhlášek (především vyhlášek č. 238/2011 Sb. pro koupací vody, 187/2005 Sb. pro pitnou vodu a 409/2005 Sb. pro výrobky, které jsou ve styku s pitnou vodou). V těchto předpisech jsou zahrnuty požadavky evropských směrnic pro pitnou a koupací vodu (98/83/ES a 2006/7/ES).

Zde jsou uvedeny další zákony, vyhlášky a směrnice z pohledu legislativy na ochranu vod.

Nařízení vlády č. 61/2003 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, Úplné znění nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění nařízení vlády č. 229/2007 Sb. a nařízení vlády č. 23/2011 Sb.

Nařízení vlády č. 169/2006 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 71/2003 Sb., o stanovení povrchových vod vhodných pro život a reprodukci původních druhů ryb a dalších vodních živočichů a o zjišťování a hodnocení stavu jakosti těchto vod, stanoví povrchové vody vhodné pro život a reprodukci původních druhů ryb a dalších vodních živočichů, s rozdělením na vody lososovité a kaprovité, za účelem zvýšení ochrany těchto vod před znečištěním a zlepšení jejich jakosti.

Nařízení vlády č. 416/2010 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění odpadních vod a náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod podzemních.

Od 1. 1. 2011 je platné Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění odpadních vod a náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod podzemních. Jedná se o nařízení 416/2010 Sb. ze dne 29. 12. 2010. K nařízení byl vydán metodický pokyn, který stanoví osnovu vyjádření osoby s odbornou způsobilostí, které je pro vypouštění odpadních vod do vod podzemních nezbytné.

Směrnice 2007/60/ES o vyhodnocování a zvládání povodňových rizik

Účelem směrnice Evropského parlamentu a Rady 2007/60/ES ze dne 23. října 2007 o vyhodnocování a zvládání povodňových rizik je stanovení rámce pro vyhodnocování a zvládání povodňových rizik s cílem snížit nepříznivé účinky na lidské zdraví, životní prostředí, kulturní dědictví a hospodářskou činnost, které souvisejí s povodněmi v ES.



### Směrnice 86/280/EHS o mezních hodnotách a jakostních cílech pro vypouštění určitých nebezpečných látek

Směrnice Rady 86/280/EHS ze dne 12. června 1986 o mezních hodnotách a jakostních cílech pro vypouštění určitých nebezpečných látek uvedených v seznamu I přílohy směrnice 76/464/EHS stanovuje mezní hodnoty emisních standardů příslušných látek pro odpadní vody z průmyslových závodů, jejich jakostní cíle, časové lhůty pro splnění podmínek specifikovaných v povoleních vydávaných příslušnými orgány členských států, referenční měřicí metody umožňující stanovení obsahu příslušných látek v odpadních vodách a vodním prostředí, monitorovací postup.

### Směrnice 2008/105/ES o normách environmentální kvality v oblasti vodní politiky

S cílem dosáhnout dobrého chemického stavu povrchových vod a v souladu s ustanoveními a cíli článku 4 směrnice 2000/60/ES stanoví tato směrnice normy environmentální kvality (NEK) pro prioritní látky a některé další znečišťující látky podle článku 16 uvedené směrnice.

### Směrnice 88/347/EHS, kterou se mění příloha II směrnice 86/280/EHS

Směrnice Rady 88/347/EHS ze dne 16. června 1988, kterou se mění příloha II směrnice 86/280/EHS o mezních hodnotách a jakostních cílech pro vypouštění některých nebezpečných látek uvedených v seznamu I. přílohy směrnice 76/464/EHS.

### Směrnice 2006/118/ES o ochraně podzemních vod před znečištěním a zhoršováním stavu

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2006/118/ES ze dne 12. prosince 2006 o ochraně podzemních vod před znečištěním a zhoršováním stavu stanovuje specifická opatření s cílem zajistit předcházení a kontrolu znečišťování podzemních vod.

### Směrnice 83/513/EHS o mezních hodnotách a jakostních cílech pro vypouštění kadmia

Směrnice Rady 83/513/EHS ze dne 26. září 1983 o mezních hodnotách a jakostních cílech pro vypouštění kadmia stanovuje mezní hodnoty emisních standardů pro kadmium pro vypouštění z průmyslových závodů, jakostní cíle pro kadmium ve vodním prostředí, lhůty ke splnění podmínek povolení vydaných příslušnými orgány členských států, dále stanovuje referenční měřicí metody umožňující stanovení obsahu kadmia v odpadních vodách a monitorovací postup.

### Směrnice 84/491/EHS o mezních hodnotách a jakostních cílech pro vypouštění hexachlorcyklohexanu

Směrnice Rady 84/491/EHS ze dne 9. října 1984 o mezních hodnotách a jakostních cílech pro vypouštění hexachlorcyklohexanu (HCH) stanovuje mezní hodnoty emisních standardů pro HCH v odpadních vodách z průmyslových závodů, jakostní cíle pro HCH ve vodním prostředí, lhůty ke

splnění podmínek povolení vydaných příslušnými orgány členských států, referenční měřicí metody umožňující určit koncentraci HCH ve výpustích a vodním prostředí a monitorovací postup.

Směrnice 76/464/EHS o znečištění způsobeném určitými nebezpečnými látkami, vypouštěnými do vodního prostředí

Směrnice Rady 76/464/EHS ze dne 4. května 1976 o znečištění způsobeném určitými nebezpečnými látkami, vypouštěnými do vodního prostředí Společenství se vztahuje na vnitrozemské povrchové vody, teritoriální vody, vnitřní pobřežní vody a podzemní vody.

Rozhodnutí č. 2455/2001/ES ustavující seznam prioritních látek v oblasti vodní politiky

Rozhodnutím č. 2455/2001/ES Evropského parlamentu (EP) a Rady EP ze dne 20. listopadu 2001 ustavujícím seznam prioritních látek v oblasti vodní politiky a pozměňujícím směrnici 2000/60/ES je přijat seznam prioritních látek určených jako prioritní nebezpečné látky.

Směrnice 91/271/EHS o čištění městských odpadních vod

Směrnice Rady 91/271/EHS ze dne 21. května 1991 o čištění městských odpadních vod. Směrnice se týká odvádění, čištění a vypouštění městských odpadních vod a čištění a vypouštění odpadních vod z určitých průmyslových odvětví. Cílem této směrnice je ochrana životního prostředí před nepříznivými účinky vypouštění výše uvedených odpadních vod.

Směrnice 75/440/EHS o požadované jakosti povrchových vod určených k odběru pitné vody v členských státech

Směrnice Rady 75/440/EHS ze dne 16. června 1975 o požadované jakosti povrchových vod určených k odběru pitné vody v členských státech. Tato směrnice se týká požadavků na jakost, kterým musí po odpovídající úpravě vyhovovat sladké povrchové vody určené k odběru pitné vody, dále nazývané „surová voda“. Podzemní voda, brakická voda a voda určená pro opětovné plnění vodních loží není předmětem této směrnice.

Směrnice 2006/44/ES o jakosti sladkých vod vyžadujících ochranu nebo zlepšení pro podporu života ryb

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2006/44/ES ze dne 6. září 2006 o jakosti sladkých vod vyžadujících ochranu nebo zlepšení pro podporu života ryb (kodifikované znění). Směrnice se týká jakosti sladkých vod a vztahuje se na vodu, jež členské státy vymezily jako vody vyžadující ochranu nebo zlepšení jakosti, aby byly vhodné pro život ryb.

Směrnice 91/676/EHS o ochraně vod před znečišťováním způsobeném dusičnany ze zemědělských zdrojů

Směrnice Rady 91/676/EHS ze dne 12. prosince 1991 o ochraně vod před znečišťováním způsobeným dusičnany ze zemědělských zdrojů – tzv. Nitrátová směrnice. Cílem této směrnice je snižovat znečištění vod, které je způsobované nebo jehož příčinou jsou dusičnany ze zemědělských zdrojů, a předcházet dalšímu takovému znečištění.

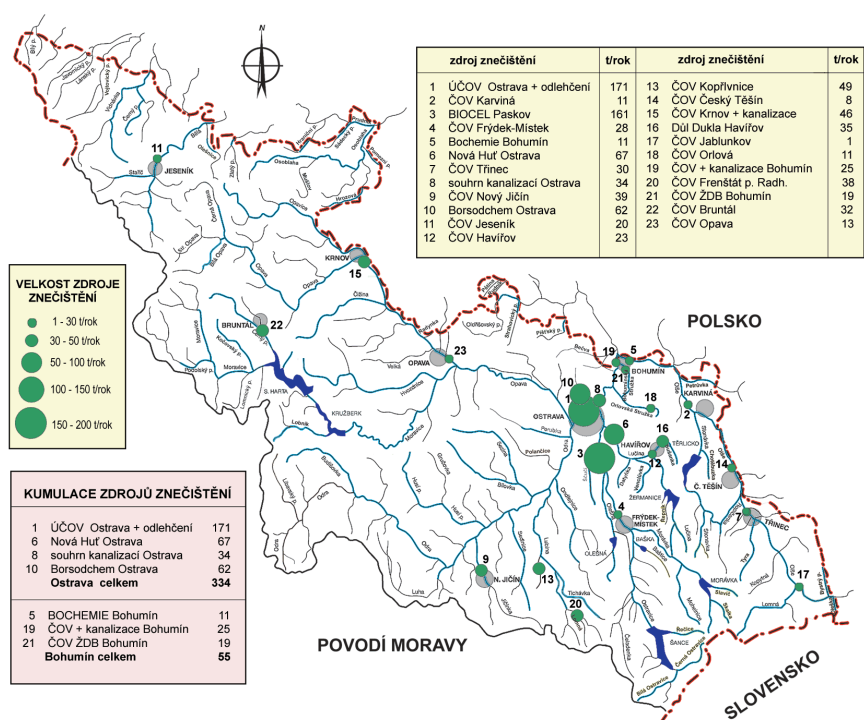
#### Směrnice 79/869/EHS o metodách měření, četnosti odběrů a rozborů povrchových vod

Směrnice Rady 79/869/EHS ze dne 9. října 1979 o metodách měření, četnosti odběrů a rozborů povrchových vod určených k odběrům pitné vody v členských státech. Tato směrnice se týká referenčních metod měření a četnosti odběrů vzorků a rozborů pro ukazatele uvedené v příloze II směrnice 75/440/EHS.

#### Směrnice 2006/11/ES o znečišťování některými nebezpečnými látkami vypouštěnými do vodního prostředí

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2006/11/ES ze dne 15. února 2006 o znečišťování některými nebezpečnými látkami vypouštěnými do vodního prostředí se s výhradou článku 7 vztahuje na vnitrozemské povrchové vody, teritoriální vody a vnitřní pobřežní vody.

Na Obr. 2.1 je vidět ukázka zdrojů znečištění vod v povodí Odry a velikost zdroje znečištění.



**Obr. 2.1** Ukázka zdrojů znečištění v povodí Odry a velikost zdroje znečištění

Analýza pitné vody je dána podle vyhlášky č. 187/2005 Sb., kde je poukázáno na základní ukazatele.

### Jednotlivé ukazatele rozboru vody

Základní chemické a mikrobiologické ukazatele poskytují informaci o kvalitě vody z konkrétního zdroje či z místa odběru vzorku (studna, kohoutek v domácnosti, hydrant). Limitní hodnoty jednotlivých parametrů analýzy jsou jako hygienické limity stanoveny vyhláškou Ministerstva zdravotnictví č. 187/2005 Sb., která je v souladu s předpisy EU a je prováděcí vyhláškou zákona o ochraně veřejného zdraví. Vyhláška i výsledky rozboru jsou rozděleny do jednotlivých skupin. Základní rozdělení je na ukazatele mikrobiologické (biologické) a chemické. Každý parametr má stanovený limit, vůči kterému je porovnávána kvalita vyšetřovaného vzorku vody.

### Odběry vzorků a analýzy lze podle požadavků obecně rozdělit:

- úplné rozboru pitné vody, včetně stanovení pesticidů, je prováděno dle vyhlášky č. 187/2005 Sb.,
- krácené rozboru pitné vody jsou rovněž prováděny dle vyhlášky č. 187/2005 Sb., příloha č. 1,
- rozboru dle individuálních požadavků zákazníka,
- rozboru balené pitné vody,
- rozboru teplé vody vyráběné z individuálního zdroje pro účely.



### **Shrnutí pojmů podkapitoly**

Samočištění vod, kontaminace pitných vod, DH, MH, NPK, koliformní bakterie, MHPR, KTJ, vyjadřování výsledků chemického a fyzikálního rozboru vody, kvantitativní vyjádření výsledků rozboru vody, chemický a fyzikální rozbor vody – zkrácené a úplné rozboru vod, sumární ukazatele jakosti vod, rozbor a hodnocení pitných, povrchových a odpadních vod, vyhláška č. 187/2005 Sb.



### **Otázky k probranému učivu**

- Otázka 2.1 Co je eutrofizace vod a jak se projevuje?
- Otázka 2.2 Vysvětlete pojem celkové mineralizace a uveďte příklad.
- Otázka 2.3 Vysvětlete samočištění vod.
- Otázka 2.4 Uveďte obsah vyhlášky č. 187/2005 Sb.

## 2.3 Vzorkování vod

Správný odběr vzorků vod je nezbytnou podmínkou, aby výsledky odpovídaly skutečnému složení. Je proto zapotřebí dodržovat některé zásady, které jsou shrnuty v normách ČSN EN 5667 v částech 1 až 21, týkající se všech druhů vod, sedimentů a kalů.

Vzorek vody odebraný k rozboru musí reprezentovat jakost vody v odebraném místě. Typ vzorku, druh a místo odběru, včetně četnosti a časové i prostorové návaznosti odběru, se řídí účelem rozboru a místními podmínkami.

### Druhy odběrů vzorků

- **Jednorázový odběr** - vzorek je obvykle odebrán jen jednou a hodnocen samostatně. Tento druh odběru, při kterém jsou získány prosté vzorky, je vhodný tehdy, pokud výsledek jediného rozboru stačí k informování o stavu jakosti analyzované vody.
- **Řadový odběr** - několik vzorků je odebráno v různé časové a prostorové návaznosti s přihlédnutím k průtoku vody. Řadový odběr je vhodný k informaci o změně jakosti vody.

U tekoucích vod lze provést odběry:

- **časově závislé** (periodické), kdy jsou vzorky odebírány pomocí časovacího mechanismu, který začne a ukončí odběr vzorku v určeném časovém intervalu, nebo odběry režimové (objemově nebo průtokově),
- **režimové objemově závislé** jsou nezávislé na čase a vzorky jsou odebírány po každém určeném proteklém objemu vody. Při režimovém průtokově závislém odběru jsou různé objemy vzorků odebírány v konstantních časových intervalech.

U stojatých vod při řadových odběrech je odebráno více vzorků v různé prostorové návaznosti:

- z různé hloubky vodního útvaru v určitém místě,
- z určité hloubky vodního útvaru na různých místech.

### Typy vzorků

- **Prostý vzorek** je oddělený vzorek nahodile odebraný z vodního útvaru v časové nebo i polohové závislosti. Obvykle jsou odebírány manuálně, ale mohou být odebrány i automaticky.
- **Směsný vzorek** jsou dva nebo více vzorků, popřípadě dílčích vzorků, odebraných odděleně a smíšených ve vhodných známých poměrech.

### 2.3.1 Způsoby odběrů vzorků

Způsob odběru je řízen druhem odebírané vody, místem a bodem odběru, druhem vodního útvaru, místními podmínkami, druhem a účelem rozboru a dalšími okolnostmi.

Vody jsou odebírány do vzorkovnic. Běžně užívané vzorkovnice jsou reagenční skleněné láhve, vyrobené z běžného sodno-vápenato-křemičitého obalového skla. Ve speciálních případech je třeba užít vzorkovnice ze skla borokřemičitého. Z plastových materiálů je nejčastěji užíván polyethylen (PE), polytetrafluorethylen (PTFE), polyvinylchlorid (PVC) a polyethylentereftalát (PET).

Pro většinu ukazatelů rozboru vody lze k odběru vzorku použít obou druhů **vzorkovnic**, tzn. skleněné i plastové. Pro některé ukazatele je však nutno použít jen jednoho druhu vzorkovnic, druhý je nevhodný (například pro tuky, oleje a další, protože by mohlo dojít na stěnách plastových lahví k sorpci). Stanovení těchto ukazatelů vyžaduje pouze skleněné vzorkovnice.

Všechny vzorkovnice je potřeba před samotným odběrem řádně vyčistit, aby bylo zamezeno kontaminaci vzorku. Vzorkovnice by měla být ihned po odběru řádně označena identifikačními údaji (číslo vzorku, datum, lokalita), aby nedošlo k záměně.

#### **Odběr vzorků pitných vod**

Odběr vzorku se provádí vždy tam, kde se voda nejčastěji používá. Je potřeba dodržet následující pravidla:

- Odběr je třeba provést maximálně 18-20 hod. před analýzou a vzorek je nutné uchovávat v chladničce (v chladu a temnu).
- Před zahájením vlastního odběru vzorků je třeba z kohoutku odstranit veškeré nástavce.
- Před vlastním odběrem vzorku vody je vhodné nechat vodu asi 10 minut odtéct.
- Vždy je nutné si před odběrem vzorku pitné vody umýt ruce.

#### **Odběr vzorku pro chemický rozbor**

Vzorek pro chemický rozbor je odebírán obvykle do polyetylenových nebo skleněných vzorkovnic; je nutné dodržet následující pravidla:

- Vzorkovnice je před samotným odběrem důkladně vypláchnuta odebíranou vodou, aby nedošlo ke zkreslení výsledku rozboru vzorku vody.
- Láhve jsou naplněny až po okraj a uzavřeny tak, aby pod zátkou byla malá vzduchová bublina.

### **Odběr vzorku pro mikrobiologický rozbor**

Mikrobiologický rozbor je prováděn z vody odebrané z kohoutku, vody z vodní hladiny a ze zahradních hadic. Odběr vzorku je nejčastěji proveden pouze do sterilních vzorkovnic (vzorkovnice nejsou vyplachovány). Pravidla pro odběr jsou tato:

- Před odběrem vzorku vody je nutná sterilizace kohoutku (nejjednodušší je ožehnutím plamenem – například zapalovačem).
- Voda se nechá cca 5 minut odtékat středním proudem.
- Vzorkovnice je poté naplněna 2-3 cm pod okraj.

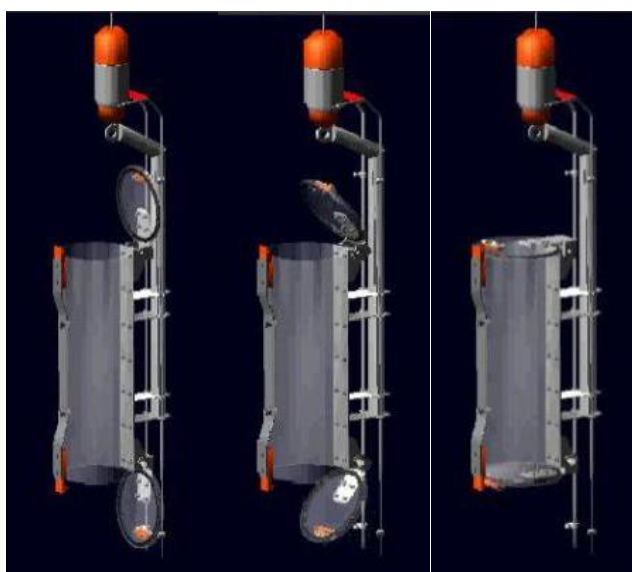
### **Odběr vzorků povrchových vod**

Mezi povrchové vody se řadí:

- **Tekoucí vody** - reprezentativní vzorek je získán v proudnici, tj. v místech největšího proudění a to 20 až 30 cm pod hladinou, nejlépe v horní třetině celkové hloubky, ze člunu, mostu, nebo břehu. Reprezentativní vzorek tekoucí vody je odebírán do **vzorkovačů**. Z mechanizovaných, často vysoce automatizovaných vzorkovačů, jsou vyráběny dva hlavní druhy, a to buď časově, nebo objemově závislé. Oba tyto druhy lze využít k odběru jak vzorků prostých, tak směsných. Časově závislé vzorkovače však nerespektují změny průtoku.
- **Stojaté vody** - je nutné provádět zónační odběry z různých míst a hloubek z člunu hloubkovým odběrovým zařízením (viz Obr. 2.2, Obr. 2.3). Hloubkový vzorkovač je v otevřeném stavu volně ponořen pod hladinu a opatrně je spouštěn do požadované hloubky. Poté je po provaze spuštěno závaží. Nárazem padajícího závaží se uzavře spodní a horní poklop, čímž dojde k zadržení požadovaného množství vody uvnitř odběrného válce. Zadržená voda je poté vytažena současně s hloubkovým vzorkovačem. Obsah je vypuštěn přes spodní nebo horní víko do předem připravených odběrných nádob. Vzorek vody odpovídá vzorku vody v požadované hloubce, neboť odběr vody nastává takzvaným řezáním vodního sloupce. Ponořením odběrového zařízení nedochází k promíchávání vody uvnitř odběrného válce.



**Obr. 2.2** Hloubkový vzorkovač vod



**Obr. 2.3** Postup odběru stojatých vod

- **Dešťová voda** - je jímána se širokou nálevkou, stonek zasahuje do vzorkovnice. Při analýze průměrného složení dešťové vody je jímán po celou dobu srážky; při stanovení jakosti čisté dešťové vody je jímán až několik minut po začátku srážky.
- **Padající sníh** - je jímán stejně jako dešťová voda; nechá se roztát při pokojové teplotě.
- **Ležící sníh** - je odebírán v místě s vyšší vrstvou po odstranění povrchu škrabkou; nechá se roztát při pokojové teplotě.
- **Led** - jsou odebírány kusy ledu z různých míst, poté osekány čistým dlátem na čisté podložce, položeny na čistou misku, ponechány okapat a poté jsou vloženy do široké vzorkovnice, kde jsou nechány roztát při pokojové teplotě.



### **Odběr vzorků odpadních vod**

Za odpadní vody se podle § 38 vodního zákona považují všechny vody, které byly použity v domácnostech, průmyslové a zemědělské výrobě, zdravotnických zařízeních a dopravních prostředcích, ovšem jen za předpokladu, že tyto vody během používání změnily svoji jakost. Tato jakost se týká jak kvality, tak i teploty. Do těchto vod jsou zařazeny i vody odtékající, například srážkové, pokud mohou ohrozit kvalitu podzemních nebo povrchových vod. Dále jsou mezi odpadní vody řazeny průsakové vody ze skládek odpadu a odkališť, pokud je již subjekt, který je vyprodukoval, dále nepoužívá.

Odpadní vody se zpravidla vyznačují značným kolísáním jakosti. Složení splaškových vod závisí na používání vodovodů, koupelen apod., průmyslových odpadních vod na technologickém procesu. Proto jsou prováděny řadové odběry.

Odběr se provádí nejčastěji hloubkovým vzorkovačem (Obr. 2.4) do skleněných nebo polyetylenových vzorkovnic. Vzorkovnice se plní vždy až po okraj.



**Obr. 2.4** Hloubkový vzorkovač pro čistírny odpadních vod

### **Průvodní list**

O každém odběru vzorku (kapalné, plynné i pevné) je nutno vyplnit **průvodní list** (protokol). V záznamu má být uveden důvod odběru, typ a druh vzorku, označení místa a bodu odběru, den a hodina odběru, označení vzorkovnice, způsob odběru. Protokol by měl být doplněn dalšími specifikacemi, jako jsou teplota vzduchu, oblačnost a další (neplatí pro pitné vody). Podrobná zpráva o odběru vzorku závisí na cílech vzorkování. Je doporučeno, aby byly uvedeny dále tyto skutečnosti:

- místo odběru vzorku, v případě odběru vzorku povrchových vod: název řeky, potoka;
- datum a čas odběru vzorku;
- jméno osoby, která odběr prováděla;
- počasí v době odběru (teplota, oblačnost, srážky);
- vzhled, stav a teplota vodního útvaru;
- vzhled vzorku (barva, průhlednost, pach, apod.);
- druh vzorkovacího zařízení;
- informace o způsobu použité konzervace;
- informace o způsobu použité filtrace;
- informace o skladování vzorku.

### **2.3.2 Doprava, skladování, úprava a konzervace vzorků**

U vzorků určených pro stanovení fyzikálně-chemických ukazatelů kvality se vzorkovnice zcela naplní a uzavře tak, aby nad vzorkem nezůstal žádný vzduch. Tím se omezí interakce s plynnou fází a minimalizuje míchání vzorku během **dopravy**. Vzorkovnice se pro přepravu ukládají do speciálních transportních tepelně izolovaných beden nebo brašen.

Vzorky se **skladují** většinou při teplotě 2 - 5 °C, před rozбором se temperují na požadovanou teplotu (obvykle 20 °C). Způsob a dobu možného skladování ukazuje 0.

Nerozpuštěné látky, sediment, řasy a jiné mikroorganismy lze odstranit buď při odběru vzorku, nebo bezprostředně po odběru filtrací vzorku nebo odstředěním. Filtraci nelze použít, jestliže membránový filtr zachycuje některé ze stanovovaných součástí (například těžké kovy se mohou adsorbovat na jejich povrchu). Membránový filtr také nesmí být zdrojem znečištění a před použitím musí být pečlivě promyt.

Vody, zvláště povrchové, odpadní a podzemní, jsou náchylné ke změnám kvality v důsledku fyzikálních, chemických a biologických reakcí, které probíhají ve vzorku v době od odběru do jeho rozboru. Povaha a rychlost těchto reakcí jsou často takové, že nejsou-li realizována nezbytná opatření

během odběru, dopravy a uchovávání (pro specifické složky), mohou se stanovené koncentrace lišit od těch, které existovaly v době odběru.

Rozsah těchto změn závisí na chemickém a biologickém složení vzorku, jeho teplotě, osvětlení, materiálu vzorkovnice, době mezi odběrem vzorku a jeho rozbořem a na dalších podmínkách, jimž je vzorek vystaven, kupříkladu míchání během dopravy. Tyto změny jsou často tak rychlé, že mohou již v krátkém čase značně změnit složení vzorku. Je proto důležité učinit ve všech případech potřebná předběžná opatření omezující tyto reakce na nejmenší míru a v mnohých případech analyzovat vzorek co možná nejdříve.

**Konzervací vzorku** se tedy rozumí uchování stejných hodnot ukazatelů vzorku vody od doby odběru až do začátku rozboru. Úkolem konzervace vzorku je tedy zabránit změnám hodnot ukazatelů vody v odebraném vzorku v časovém intervalu mezi jeho odběrem a zahájením analýzy. V 0 je uvedeno rozdělení ukazatelů vody podle doporučeného způsobu chemické konzervace a v Tab. 2.5 jsou příklady vzorkovnic a konzervace vzorků pro vybrané analyty.

**Tab. 2.3** Doporučené časové intervaly mezi odběrem vzorku a zahájením rozboru u vybraných ukazatelů vody v chemicky nekonzervovaném vzorku.

<b>Stanovit do:</b>	<b>Stanovovaný ukazatel:</b>	<b>Skladovat:</b>
ihned po odběru	barva, pach, teplota, konduktivita, pH, Fe, Cl <sub>2</sub> , KNK, ZNK, formy CO <sub>2</sub>	bez úpravy teploty
24 hodin	zákal	bez úpravy teploty
1 měsíce	F, Cl <sup>-</sup> , K, Na, B	bez úpravy teploty
6 hodin	pach, pH, amoniakální dusík	ochlazení na 2-5 °C
24 hodin	konduktivita, veškeré látky, barva, KNK, ZNK, BSK, fenoly	ochlazení na 2-5 °C
1 týden	sírany	ochlazení na 2-5 °C
1 měsíce	CHSK <sub>Mn</sub> , CHSK <sub>Cr</sub> , TOC	zmrazení na -20 °C

**Tab. 2.4** Doporučený interval mezi konzervací a rozborem.

Způsob chemické konzervace	Stanovovaný ukazatel	Interval
nelze chemicky konzervovat	organoleptické vlastnosti, pH, formy CO <sub>2</sub> , KNK, ZNK, konduktivita, BSK, Cl <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>	-
okyselení vzorku (pH<2) a) kyselinou sírovou	CHSK <sub>Mn</sub>	2 dny
	CHSK <sub>Cr</sub>	5 dnů
	TOC	1 týden
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , amoniakální a organický N	24 hodin
	Aniontové tenzidy	2 dny
b) kyselinou dusičnou	AOX	3 dny
c) kyselinou chlorovodíkovou	Fe <sup>II</sup>	1 týden
d) různé kyseliny podle analytické metody	stopové prvky, těžké kovy, Al, Mn, celkové Fe, Ca, tvrdost vody	1 měsíc

**Tab. 2.5** Příklady vzorkovnic a konzervace vzorků pro vybrané analyty.

Ukazatel	Typ vzorkovnice	Konzervace vzorku
kovy (mimo Hg)	plast (PE)	okyselení HNO <sub>3</sub> , pH 1-2
rtuť	sklo	HNO <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , pH 1-2
NEL, EL, fenoly, tenzidy	sklo	
kyanidy	sklo	NaOH, pH 8
AOX	tmavé sklo	HNO <sub>3</sub> , pH<2, thiosíran sodný
PAU, PCB, pesticidy	sklo	thiosíran sodný
CHSK, N-NH <sub>4</sub> , N-NO <sub>3</sub> , N <sub>celk</sub> , P <sub>celk</sub>	sklo	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH 1-2
N-NO <sub>2</sub> , NL, RL, RAS	plast	
BSK <sub>5</sub>	sklo	



### Shrnutí pojmů podkapitoly

Odběr, typy a způsob odběru vzorků vod, průvodní list, konzervace vzorku, odběrové vzorkovnice.



### Otázky k probranému učivu

Otázka 2.5 Jaká jsou pravidla odběru vzorků pitných vod?

## 2.4 Organoleptické (senzorické) a fyzikální vlastnosti vod

**Organoleptické vlastnosti** jsou takové, u nichž je vnímán smyslový vjem. Lze mezi ně řadit chuť, pach, barvu, zákal a teplotu. Některé se dají stanovit instrumentální analýzou (barva, teplota, zákal), avšak chuť a pach se stanovují jen smyslovými orgány.

**A) Teplota vody** je nejdůležitější organoleptický ukazatel. Pro pitnou vodu je nejlepší teplota 8-12 °C, voda teplejší než 15 °C již není osvěžující, pod 5 °C může poškozovat zažívací trakt. U podzemních toků je obvykle teplota v rozmezí 0-100 °C (nezávisle na ročním období). U povrchových vod teplota silně kolísá v průběhu roku dle ročního období i počasí. Je ovšem velmi důležitá z pohledu absorbovaného kyslíku, rozkladu organických látek, výskytu ryb a dalších vodních organismů. Teplota vod odpadních se posuzuje z pohledu tepelného znečištění recipientu. Teplota se určuje ihned po přinesení vzorku do laboratoře a měří se také ihned na místě odběru na  $\pm 0,1$  °C rtuťovým teploměrem, eventuálně elektrickým teploměrem s odporovým či termistorovým čidlem. Dají se určit tyto stupně vody - vlažná: 25-35 °C, teplá: 35-42 °C a horká: nad 42 °C. Teplota vody se měří ponořením teploměru do vody, nebo ve vzorkovnici, která je temperována na teplotu vzorku a to ihned po odběru. Musí se čekat do ustálení teploty a dávat pozor i na okolní teplotu vzduchu především, je-li výrazný rozdíl teploty okolí.

**B) Chuť vody** je zjišťována jen u vzorků vod pitných. Protože nepříznivě hodnotí jakost vody, je součástí základního rozboru. Vody musí být bakteriologicky nezávadné a nesmí obsahovat toxické látky. Chuť jako taková, závisí na přítomnosti látek, jež se do vody dostanou přirozenou cestou nebo znečištěním. Dá se pak oddělit chuťový a pachový vjem vody. Hlavní anorganické látky ovlivňující chuť jsou Mn, Fe, Mg, Zn, Cu, chloridy, hydrogenuhličitany, volný oxid uhličitý, apod. Chuť pak závisí na jednotlivých složkách, její koncentraci a kombinaci ve vodě. Další vliv na chuť má i hodnota pH, nejlepší je pH 6-7, nad pH 8 je chuť louhovito-mýdelná. Chuť je dobré stanovit ihned po odběru vzorku při 20-23 °C. Aby byly vyloučeny chyby, zkoušky se účastní 8-12 lidí, kteří jsou znalí problematiky, či 20-30 laiků. Chuť se také stanovuje subjektivně na základě 4 základních chutí: slaná, sladká, kyselá, hořká. Voda rovněž mívá různé příchuti, které se dají vyhodnotit slovně popisem (například kovová, houbovitá, mdlá, železitá, zatuchlá, zemitá, osvěžující, louhovitá, svíravá, prázdná, mýdlovitá, chuť destilované vody, tvrdá, ...). V Tab. 2.6 je uvedena stupnice intenzity chuti.

**Tab. 2.6** Stupnice intenzity chuti.

stupnice	slovní charakteristika a projev
0	žádná intenzita
1	sotva znatelná intenzita na jazyku po vyprázdnění úst
2	znatelná intenzita bez doznívání po vyprázdnění úst
3	dobře znatelná intenzita s krátkým i dlouhým dozníváním po vyprázdnění úst
4	silná intenzita v celé ústní dutině se silným a dlouhým dozníváním po vyprázdnění úst
5	extrémní intenzita v celé ústní dutině s velmi silným až bolestivým vjemem, který okamžitě otupí schopnosti receptorů

**C) Pach vody** je nepříjemná vlastnost vody a působí vždy odpudivě. Pach vody je ovlivněn i chutí, proto je součástí základního rozboru pitných vod. Pach je způsobován těkavými pachotvornými látkami, které se dostávají do vody přirozenou cestou (rozpuštěné soli, horké plyny v pramenech) nebo také odpadními vodami. Často jsou produktem různých biologických procesů a také rozkladu organických látek (pesticidy, řasy, plísňe). Pach vody může mít příčinu i v odpadních vodách, kde mohou být látky z domácností, průmyslu a zemědělství (saponáty, chemikálie) a látky z havárií (ropné produkty). Pach se stanovuje u vzorků vody smyslovou zkouškou při teplotách 20 a 60 °C. Pach obvykle provádí 8-12 osob znalých problematiky, či 20-30 laiků. Pach dává první informaci o přítomnosti nežádoucích látek. Mezi známé pachy patří produkty petrochemického průmyslu, alkoholy, estery, ethery, alifatické kyseliny, merkaptany (thioly), chlorované uhlovodíky, atd. Vzorky k určení pachu se nekonzervují, analýza pachu se provádí co nejdříve od odběru vzorku, nejpozději však do 24 hodin. Vlastní provedení pachové zkoušky čichem se provede tak, že do Erlenmayerovy baňky se zábrusem objemu 500 ml se dá 200 ml zkoušené vody, baňka se přikryje hodinovým sklem. Následně se baňka zahřeje na vařiči na teplotu (20 nebo 60 °C), obsah baňky se promíchá a čichem se zjistí jak přítomnost, tak i druh pachotvorných látek. Intenzita pachu se vyjadřuje v 6 stupních: (0) žádný-pach nelze zjistit, (1) velmi slabý-pach nezjistí spotřebitel, může však jej zjistit odborník, (2) slabý-pach zjistí spotřebitel, je-li na něj upozorněn, (3) znatelný-pach lze zjistit, může být příčinou nechuti k vodě, (4) zřetelný-pach vzbuzuje pozornost, a tím i nechut' k požívání vody, (5) velmi silný-pach je tak silný, že činí vodu nezpůsobitou k pití. Druh pachu povrchové vody se projeví dle zdroje pak jako fekální, zatuchlý, po chemikáliích, po rostlinách, hnilobný, plísňový, zemitý, travní, rašelinový, apod.

**D) Průhlednost vody** je dána barvou a zákalem vody. Dává jen velmi hrubou informaci o vodě. Používá se měření výšky sloupce vody, přes který je možné ještě sledovat bílou desku (používá se v terénu), eventuálně přečíst písmo určité velikosti (3,5 mm), či značka (používá se v laboratoři). Trubice má délku 60 cm a průměr 2,5 cm s dělením po 1 cm, které je dobře viditelné. Trubice se při zkoušce naplní vodou a hladina se poté snižuje. Výsledkem je výška sloupce, kdy je

možné vidět vzorové písmo nebo značku, či bílou desku při pohledu seshora. Bílá deska je bronzová, je pokryta bílým plastem a má 6 otvorů. Deska se spouští do vody jen do té hloubky, dokud je postřehnutelná.

**E) Barva vody** spolu s pachem, zákalem, teplotou a chutí se řadí mezi takzvané organoleptické vlastnosti vody. Barva, stejně jako zákal a teplota se dají měřit instrumentálně, ne jako například pach a chuť, což jsou smyslové ukazatele. Barva čisté vody je v průhledu světla modrá, ovšem přírodní vody už mají určitá zbarvení, což je způsobeno hlavně obsahem huminových látek, železem, jílem, atd. V období jara a zimy je tato barva více do hněda, způsobená hlavně vířením vody (naplaveniny jílu). V létě je zbarvení navíc podpořeno vznikem sinic a řas, což se projeví zelenožlutým zbarvením vody. Barva je taková optická vlastnost, která vyvolá změnu spektrálního složení procházejícího viditelného světla. Při hodnocení barvy vody se rozlišuje **barva zdánlivá**, kterou lze odstranit filtrací a **barva skutečná**, která je již filtrací neodstranitelná. Zdánlivá barva bývá způsobena suspendovanými a koloidními částicemi, skutečná barva pak rozpuštěnými látkami nejčastěji z textilního průmyslu. Metoda na určení barvy vody je dle normy ČSN EN ISO 7887, kde se stanoví barva vody vyvolaná rozpuštěnými látkami (tj. látkami, které projdou filtrem o velikosti 0,45 μm). Barvu vlastní vody je možné zanedbat, má nepatrný vliv na zbarvení. Stanovení barvy vody je založeno na měření absorbance monochromatického záření při 436 nm (některé literatury uvádějí i při 432 nm). Pro přirozené vody při vlnové délce 432 nm se měří absorbance vždy. To však platí jen, pokud povrchové vody obsahují huminové kyseliny, u znečištěných (hlavně odpadních) vod se používají vlnové délky 525 a 620 nm. Jednou z možností pro správné určení vlnové délky v rámci zhodnocení barvy vody, je zjištění i absorbančního spektra ve VIS oblasti pro daný typ vody. Tím je stanovena maximální absorbance z absorbanční křivky a podle toho je změřena celá kalibrační závislost i vzorek při dané vlnové délce. Barva se pak hodnotí pomocí takzvaných Pt standardů v Pt jednotkách a to srovnáním s řadou barevných standardů. Přípravuje se standard jako směs roztoků hexachlorplatičitanu draselného a  $\text{CoCl}_2$ , nebo jako směs roztoků  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  a  $\text{CoSO}_4$ . Intenzita se pak vyjádří jako jednotky Pt v mg/l. Pokud je odstín vody jiný než je odstín srovnávacích standardů, pak není možné provést stanovení barvy dle Pt standardů. Barva je tedy způsobena jiným zbarvením než huminovými kyselinami.

Barva se dá také hodnotit slovně. Barva vody se pak vyhodnocuje při rozptýleném světle v 1 litrových vzorkovnicích proti bílému pozadí při pohledu seshora, popřípadě i z boku. Výsledek se popisuje dle škály intenzity barvy a to barva žádná, slabá, světlá a tmavá a pak se posuzuje subjektivně odstín, například žlutý, žlutohnědý, nazelenalý, načervenalý, apod.

Dle **vyhlášky č. 187/2005 Sb.**, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, příloha č. 1 k této vyhlášce, by **barva** neměla přesáhnout

hodnoty **20 mg/l Pt** (mezí hodnota).

Metoda je vhodná pro stanovení barvy u všech typů vod a vodných výluhů.

Přechovávání vzorků je obvyklé v průhledných plastových lahvích objemu cca 1 litr. Odběr musí být proveden tak, aby v láhvi nebyl přítomen vzduch. Vzorky jsou uchovávány v lednici cca při 2-5 °C, ale jen do druhého dne, pokud je to možné, je dobré stanovit barvu ihned. není možné vzorky vod na určení barvy chemicky konzervovat.

Stanovení ruší nerozpuštěné látky (železo, mangan, atd.), které se odstraňují odstředěním nebo filtrací přes membránový filtr s průměrem pórů 0,45 μm. Jemně rozptýlené nerozpuštěné látky (například jíly) nelze filtrací odstranit. V tomto případě se stanovuje jen zdánlivá barva.

Postup stanovení je možné popsat několika body. Kyveta délky 5 cm se naplní vzorkem a změří se absorbance při vlnové délce 436 nm. Vzorky se měří proti deionizované vodě. Zákal ve vzorku se odstraňuje filtrací přes membránový filtr s průměrem pórů 0,45 μm. V případě, že naměřená absorbance vzorku přesahuje absorbanci nejvyššího kalibračního bodu, je nutné vzorek ředit. Barva vzorku se vyjadřuje v mg Pt/l, jak již bylo uvedeno.

Při slovním hodnocení se nalije dodaná voda do vzorkovnice objemu 1000 ml. Vzorkovnice se položí na bílý filtrační papír a provede se slovní zhodnocení. Jedná se o velmi zjednodušený postup. Určí se, zda se u dodaných vzorků jedná o barvu zdánlivou nebo skutečnou. Odhadne se také zdroj dodané vody. Pokud není k dispozici standard (hexachloroplatičitan draselný)-spektrofotometrické stanovení, provede se u vzorků jen vizuální zhodnocení barvy.

**F) Zákal vody** je způsobován u povrchových vod suspendovanými nerozpuštěnými částicemi eventuálně nerozpuštěnými anorganickými i organickými látkami. Jsou to hydratované částice železa, hliníku, jílové částice, koloidní látky organického charakteru, bakterie, řasy a plankton. U podzemních vod je pak zákal způsoben nerozpuštěnými anorganickými látkami. Zákal se zjišťuje jak u vod pitných, tak povrchových a odpadních. Metoda je založena na schopnosti dispergovaných částic (nerozpuštěných látek) rozptylovat záření. Měří se intenzita rozptýleného světla (nefelometrie-detektor je pootočen o 90 ° proti dráze paprsku-měří se rozptyl), nebo alternativně absorbance záření zákalem vzorku při 560 nm, tedy metodou turbidimetrickou (měří se procházející záření). V praxi se nejčastěji používá turbidimetrické stanovení zákalu vody v tzv. formazinových jednotkách dle vyhlášky **č. 187/2005 Sb.**, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody (příloha č. 1 k této vyhlášce), by **zákal** neměl přesáhnout hodnoty **5 ZF (t,n)** (formazinových) jednotek stanovených turbidimetricky nebo nefelometricky (mezí hodnota). Zákal vody je tedy způsoben obsahem nerozpuštěných solí eventuálně koloidně rozpuštěných látek jak organického, tak i anorganického původu, což způsobuje „zdánlivou barevnost“.



Metoda je vhodná pro stanovení zákalu ve všech typech vod a vodných výluzích.

Při měření absorbance ruší barva vody a vzorku. Zbarvení vzorku se kompenzuje odečtením absorbance v odstředěném nebo zfiltrovaném vzorku. K filtraci vzorku se používá membránový filtr s průměrem pórů 0,45  $\mu\text{m}$ . Vzorky by měly rychle sedimentovat, aby bylo možné použít nefelometrické metody (měření rozptýleného záření).

Přechovávání vzorků lze provést 24 hodin bez úpravy teploty. Vzorky se opět nedají chemicky konzervovat, jak bylo řečeno i u stanovení barvy vod.

Postup stanovení při nefelometrickém měření je takový, že válcová kyveta se naplní dobře roztřepaným vzorkem a přímo se měří hodnota zákalu v nefelometrických formazinových jednotkách  $ZF_n$ . Při měření se postupuje dle návodu k nefelometru. U zbarvených vzorků se zákal odstřeďuje nebo filtruje přes membránový filtr.

Postup stanovení při měření absorbance (turbidimetrické určování zákalu) spočívá v tom, že 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 odstřeďuje nebo filtruje přes membránový filtr a absorbance odstředěného (filtrovaného vzorku) se odečítá od absorbance původního vzorku. Zákal se udává v turbidimetrických formazinových jednotkách  $ZF_t$  a vypočítá se z rovnice kalibrační přímky. Jako pracovní suspenze se používá **roztok formazinu**, což je hexamethyltetraamin (urotropin) a síran hydrazinia, spolu obě látky rozpuštěné v destilované vodě a doplněné po rysku v odměrné baňce. Zákal se vypočítá z rovnice kalibrační přímky:  $A_t = k \cdot c$ , kde  $k$  je směrnice,  $A_t$  je absorbance vzorku a  $c$  ( $ZF_t$ ) je zákal. Je-li vzorek zbarven, vypočte se absorbance jako  $A_t = A_s - A_f$ , kde  $A_s$  je naměřená absorbance vzorku a  $A_f$  je absorbance vzorku způsobená zbarvením. Absorbance  $A_t$  se měří v odstředěném nebo zfiltrovaném vzorku.



## Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Organoleptické vlastnosti vod, pach, zákal, chuť, teplota, průhlednost, barva



## Otázky k probranému učivu

- Otázka 2.6 Co je jednotka  $ZF_t$ ?
- Otázka 2.7 Jaká je stupnice pachů?
- Otázka 2.8 Jaká je stupnice chuti?
- Otázka 2.9 Jak se určuje zákal?
- Otázka 2.10 Popište barvu skutečnou a zdánlivou.

## 2.5 Souhrnné ukazatele jakosti vod

### 2.5.1 Rozpuštěné, nerozpuštěné a veškeré látky

Z fyzikálního hlediska lze složky vody přítomné ve vzorku rozdělit na látky rozpuštěné a nerozpuštěné. Jejich součtem jsou **látky veškeré**. Jejich obsah patří mezi základní ukazatele jakosti všech typů vod.

**Nerozpuštěné látky** se stanoví, stejně jako zbytek po žihání a ztráta žiháním, gravimetricky podle normy ČSN EN 75 7349 Jakost vod. Tato norma určuje metodu pro stanovení nerozpuštěných látek v pitných, surových vodách, odpadních vodách a odtocích z biologických čistíren, filtrací přes filtry ze skleněných vláken. Metoda je použitelná pro stanovení nerozpuštěných látek v koncentracích větších než 2 mg/l.

Vzorek vody se filtruje filtrem ze skleněných vláken za přetlaku nebo podtlaku. Filtr se vysuší při  $105 \pm 2$  °C a hmotnost látek zadržných na filtru se stanoví vážením. Vyžiháním při teplotě  $550 \pm 2$  °C se stanoví zbytek po žihání. Hmotnostní rozdíl mezi stanovením při teplotě 105 °C a 550 °C se nazývá ztráta žiháním (ZŽ).

Stanovení **rozpuštěných látek** je založeno na odpaření známého množství zfiltrovaného homogenního vzorku na vodní lázni, vysušení odparku při 105 °C a jeho zvážení. Po vyžihání odparku při 550 °C se stanoví zbytek po žihání a vypočítá se ztráta žiháním. Tato metoda se provádí dle norem ČSN EN 872 (75 7349) a ČSN 75 7346. Rozpuštěné látky jsou tedy látky, které zůstanou ve zfiltrovaném a dosucha odpařeném vzorku. Zbytek po žihání jsou látky, které při žihání odparku látek za teploty 550 °C zůstanou stabilní. Dle vyhlášky č. 187/2005 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, příloha č. 1 k této vyhlášce, by mezní koncentrace neměla přesáhnout hodnotu pro rozpuštěné látky **1000 mg/l**.

Metoda je vhodná pro stanovení rozpuštěných látek ve všech typech vod a ve vodných výluzích. Výsledek stanovení může ovlivnit typ použitého filtru, nedodržování technologických teplot, nebo také špatně vyčištěné porcelánové misky. Je vhodné vzorky ihned po odběru stanovit. Zde se nedá chemicky konzervovat.

## 2.5.2 pH

Hodnota pH je určena jako záporný dekadický logaritmus koncentrace oxoniových kationtů. pH je definováno:  $pH = -\log [H_3O^+]$  pro 25 °C.

Ve zředěných roztocích je možné aktivitu nahradit relativní rovnovážnou koncentrací a pro zjednodušení zápisu lze místo  $H_3O^+$  psát pouze  $H^+$ :

$$pH = -\log a_{H_3O^+} = -\log [H^+]$$

Brønsted-Lowryho teorie kyselin a zásad definuje, za jakých podmínek se látky chovají jako kyseliny nebo jako zásady. Podle této teorie jsou kyseliny látky, které mají schopnost odštěpit proton ( $H^+$ ). Kyselina je tedy donor protonu. Podle této teorie jsou zase zásady látky, které mají schopnost vázat proton. Zásada je tedy akceptor protonu.

Vodné roztoky se podle hodnoty pH rozdělují na kyselé ( $pH < 7$ ), neutrální ( $pH$  okolo 7) a zásadité ( $pH > 7$ ), což je odvozeno z iontového součinu vody. pH škála je v rozmezí 0-14.

Na základě autoprotolýzy vody byl definován takzvaný iontový součin vody, tedy rovnováha mezi ionty  $H_3O^+$ ,  $OH^-$  a molekulami vody. Platí, že:  $[H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$  pro 25 °C.

U čistých přírodních vod by se hodnota **pH** měla pohybovat mezi **6-9**.

Hodnota pH závisí na obsahu rozpuštěného  $CO_2$  ve vodě a na teplotě – například destilovaná voda zbavená  $CO_2$  má při:

- $t = 25\text{ °C}$        $pH = 7,00$ ;
- $t = 100\text{ °C}$      $pH = 6,10$ ;
- $t = 0\text{ °C}$          $pH = 7,47$ .

Pokles pod pH 6 bývá způsoben přítomností anorganických a organických kyselin (rašeliniště, naleziště sulfidických rud, atmosférická voda okyselená oxidy síry – kyselé deště).

Zvýšení pH nad 9 bývá způsobeno přítomností uhličitánů, hydrogenuhličitánů a hydroxidů ve vodách, popř. fotosyntézou.

### Reakce ovlivňující pH:

fotosyntéza:	$6 CO_2 + 12 H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 + 6 H_2O$	zvýšení pH
respirace:	$C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 + 6 H_2O \rightarrow 6 CO_2 + 12 H_2O$	snížení pH
nitrifikace:	$NH_4^+ + 2 O_2 \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2 H^+$	snížení pH

Hodnotu pH lze přibližně stanovit pomocí indikátorových papírků, které jsou napuštěny vhodným směsným indikátorem. Po navlhčení indikátorového papírku zkoumaným roztokem je stanovena hodnota pH porovnáním vzniklého zbarvení indikátorového papírku s přiloženou barevnou škálou.

K přesnému měření pH slouží pH-metry, což jsou tranzistorové milivoltmetry s vysokým vstupním odporem a se stupnicí v hodnotách pH i mV. Měřicím čidlem je skleněná elektroda (Obr. 2.5), což je iontově selektivní elektroda citlivá na koncentraci  $\text{H}_3\text{O}^+$  iontů. Její měřicí část je tvořena skleněnou tenkostěnnou baničkou, která v roztoku získá v závislosti na hodnotě pH určitý potenciál. Tento potenciál je snímán pomocnou vnitřní elektrodou. Potenciál jedné elektrody však nelze měřit. Proto je měřen rozdíl potenciálů měřicí skleněné a takzvané referenční (srovnávací) elektrody, čili elektrické napětí článku vytvořeného těmito dvěma elektrodami. Jako referenční elektroda je nejčastěji používána **nasycená kalomelová elektroda (SKE)**, jejíž potenciál je  $E_{SKE} = 0,2412 \text{ V}$ . V poslední době bývá kalomelová elektroda nahrazována jednodušší elektrodou **chloridostříbrnou**, neboli **argentchloridovou (AE)**, s potenciálem  $E_{AE} = 0,2223 \text{ V}$ . Konstrukčně lze spojit referenční elektrodu se skleněnou v jeden celek (kombinovaná elektroda). Napětí elektrodového článku  $U$  závisí na potenciálu jednotlivých elektrod:

$$U = E_S - E_R,$$

kde:

$E_S$  potenciál skleněné elektrody; V a,

$E_R$  potenciál použité referenční elektrody; V.

Potenciál skleněné elektrody souvisí s aktivitou  $\text{H}_3\text{O}^+$  (a tedy s pH) vztahem:

$$E_S = E^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{F} \cdot \log a_{\text{H}_3\text{O}^+},$$

kde:

$E^0$  elektrodový potenciál skleněné elektrody při jednotkové aktivitě  $\text{H}_3\text{O}^+$  iontů; V,

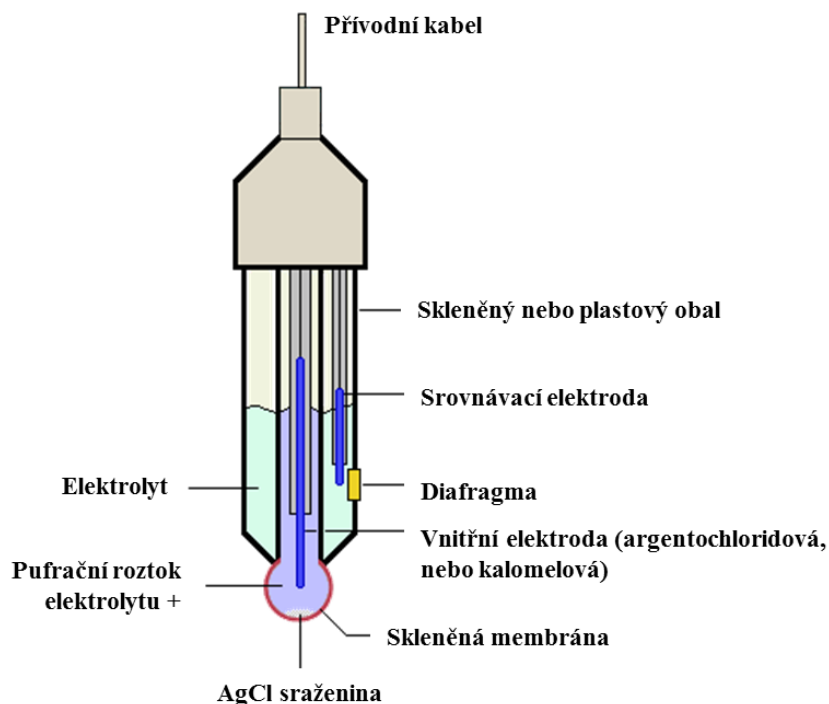
$R$  univerzální plynová konstanta;  $8,31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

$T$  termodynamická teplota měřeného roztoku; K a

$F$  Faradayův náboj;  $96\,484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Limity pro pitnou vodu dle vyhlášky č. 187/2005 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, hodnota **pH** v ČR má být v rozmezí **6,5-9,5** MH (mezni hodnota).

Této metody se dá použít pro vody podzemní, povrchové, mořské, pitné, spotřební, odpadní, minerální a základní potraviny po odpovídající úpravě vzorku, atd. Vliv cizích látek se řeší pufracími roztoky. Přechovávání vzorků je obvykle realizováno při cca 2-5 °C v lednici, vzorky poté vydrží cca 6 hodin. pH lze změřit také ihned bez úpravy teploty, je-li to možné (doporučeno).



Obr. 2.5 Iontově selektivní pH elektroda

### 2.5.3 Konduktivita

Elektrický proud je v roztocích mezi elektrodami přenášen migrací všech přítomných iontů. **Elektrická vodivost** je aditivní veličinou a závisí na koncentraci a disociačním stupni elektrolytů, náboji iontů, pohyblivosti iontů v elektrickém poli a na teplotě roztoků. Vodivost je převrácená hodnota odporu a její jednotkou je Siemens (S, respektive  $\text{Ohm}^{-1}$ ). Jako porovnatelná veličina se používá takzvaná **měrná elektrolytická vodivost**, neboli **konduktivita**, což je vodivost vztažena na plochu elektrod a na vzdálenost mezi nima. Jednotkou je  $\text{mS/cm}$ . Platí:

$$\chi = G \cdot l \cdot A^{-1} = G \cdot k_E,$$

kde:

$\chi$  měrná elektrolytická vodivost;  $\text{mS/cm}$ ,

$G$  změřená vodivost;  $\text{mS}$ ,

$l$  vzdálenost elektrod;  $\text{cm}$ ,

$A$  plocha elektrod;  $\text{cm}^2$ ,

$k_E$  konstanta elektrody;  $\text{cm}^{-1}$ .

Měření konduktivity poskytuje obraz o koncentraci iontově rozpuštěných látek i o celkovém obsahu všech anorganických látek ve zkoumaném roztoku.

K měření konduktivity se používají konduktometry, k nimž je připojena vodivostní elektroda (Obr. 2.6). Původně byly vodivostní elektrody tvořeny dvojicí platinových plíšků o ploše 1 cm<sup>2</sup> umístěných ve vzdálenosti 1 cm od sebe. V současnosti se kromě platinových plíšků používají například uhlíkové terčíky a odlišná bývá i geometrie elektrod (neboli vzdálenost a plocha elektrod). Před vlastním měřením konduktivity zkoumaného vzorku, je proto zapotřebí určit nejprve konstantu elektrody ( $k_E$ ) měřením roztoku o známé konduktivité:

$$k_E = \frac{\chi}{G},$$

kde:

$k_E$  konstanta elektrody; cm<sup>-1</sup>,

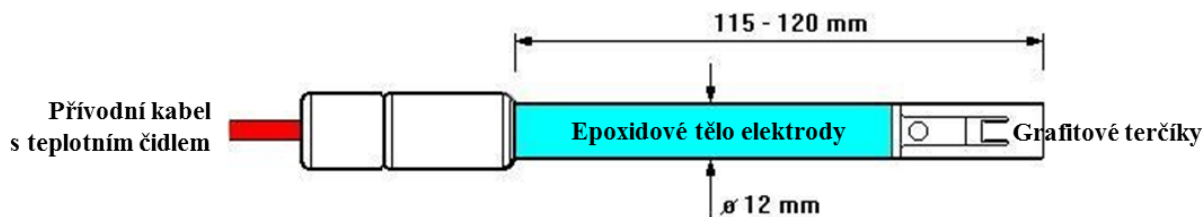
$\chi$  měrná elektrolytická vodivost; mS/cm,

$G$  změřená vodivost; mS.

**Vodivost** je převrácená hodnota **elektrického odporu**. Je závislá na ploše vodivostní elektrody, teplotě, množství jednotlivých iontů, pohyblivosti těchto iontů, apod. Určuje „zasolení“ vod. V pitných vodách je určena ionty Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ionty železa, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; nejvíce však Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> a HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Limity **celkové vodivosti** pro pitnou vodu dle Vyhlášky č. 187/2005 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody v ČR činí **125 mS/m**. Hodnoty měrných vodivostí jednotlivých typů vod ukazuje Tab. 2.7.

**Tab. 2.7** Porovnání měrných vodivostí vod.

roztok	měrná vodivost (μS/cm)
absolutně čistá voda	0,055
kvalitní redestilovaná voda	1
technická destilovaná voda	2 – 8
dobrá pitná voda	50
mořská voda	53.10 <sup>3</sup>
31% HNO <sub>3</sub>	865.10 <sup>3</sup>



Obr. 2.6 Vodivostní elektroda

## 2.5.4 Neutralizační kapacita vody

Nejvýznamnějším tlumivým systémem ve vodách (přírodních, pitných či odpadních) je soustava ve složení: oxid uhličitý – hydrogenuhličitan – uhličitan. Přejít mezi uvedenými formami výskytu oxidu uhličitého ve vodách závisí převážně na pH. Při pH přibližně 4,5 bude veškerý oxid uhličitý ve vodě přítomen ve formě volného oxidu uhličitého; při pH přibližně 8,3 bude přeměněn na hydrogenuhličitan.

**Neutralizační kapacitou vody** se rozumí látkové množství silné jednosytné kyseliny, nebo silné jednosytné zásady, které spotřebuje litr vody k dosažení zvolené hodnoty pH. Vyjadřuje se v mmol/dm<sup>3</sup>. Rozlišuje se **kyselinová neutralizační kapacita (KNK)** a **zásadová neutralizační kapacita (ZNK)**. Právý dolní index u zkratky příslušné neutralizační kapacity udává cílovou hodnotu pH po titraci roztoku vzorku.

Rozlišuje se:

- kyselinová neutralizační kapacita:  $KNK_{8,3}$ ,  $KNK_{4,5}$  a
- zásadová neutralizační kapacita:  $ZNK_{4,5}$ ,  $ZNK_{8,3}$ .

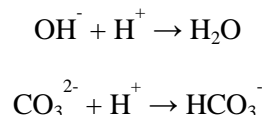
Neutralizační kapacity se stanovují titrací vody kyselinou či zásadou v závislosti na pH vzorku. Pro každý vzorek lze stanovit pouze dvě z možných neutralizačních kapacit (viz Tab. 2.8).

Tab. 2.8 Přehled možných stanovení neutralizačních kapacit.

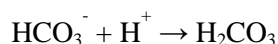
pH vzorku	lze stanovit
pH < 4,5	$ZNK_{4,5}$ a $ZNK_{8,3}$
4,5 < pH < 8,3	$KNK_{4,5}$ a $ZNK_{8,3}$
pH > 8,3	$KNK_{4,5}$ a $KNK_{8,3}$

### Kyselinová neutralizační kapacita:

**KNK<sub>8,3</sub>** se stanoví titrací vzorku odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové do pH 8,3 (pH původního vzorku musí být větší než 8,3). Stanovení probíhá dle rovnic:

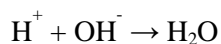


**KNK<sub>4,5</sub>** se stanoví titrací vzorku odměrným roztokem kyseliny do pH 4,5 (pH původního vzorku musí být větší než 4,5). V tomto případě probíhá kromě výše uvedených rovnic ještě reakce:

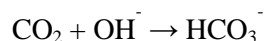


### Zásadová neutralizační kapacita:

**ZNK<sub>4,5</sub>** se stanoví titrací vzorku odměrným roztokem zásady (hydroxid sodný) do pH 4,5 (pH původního vzorku musí být nižší než 4,5). Tato kapacita je způsobena pouze přítomností silných kyselin. Reakce probíhá podle rovnice:



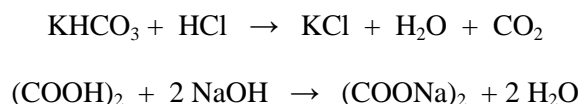
**ZNK<sub>8,3</sub>** se stanoví titrací vzorku odměrným roztokem zásady pH 8,3 (pH původního vzorku musí být nižší než 8,3). V tomto případě dojde navíc k reakci:



Při stanoveních **KNK<sub>4,5</sub>** a **ZNK<sub>4,5</sub>** se používá k indikaci methylooranž a směsný Tashirův indikátor, nebo se titruje s potenciometrickou indikací do pH 4,5. Při stanoveních **KNK<sub>8,3</sub>** a **ZNK<sub>8,3</sub>** se titruje na fenolftalein, nebo potenciometricky do pH 8,3.

Dle vyhlášky č. 187/2005 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, je doporučená hodnota **KNK<sub>4,5</sub>** v pitné vodě nad **0,8 mmol/l**.

Pro stanovení přesné koncentrace odměrných roztoků kyselin (při acidimetrii) se nejčastěji používají základní látky uhličitánového typu (například  $\text{KHCO}_3$ ). Pro stanovení přesné koncentrace odměrných roztoků zásad (při alkalimetrii) se velice často používá jako základní látka například kyselina šťavelová. Reakce probíhají dle rovnic:





### Výpočty forem CO<sub>2</sub>

Ze stanovených hodnot KNK<sub>8,3</sub> (P) a KNK<sub>4,5</sub> (M) lze na základě Tab. 2.9 vypočítat molární a hmotnostní koncentraci uhličitánů, hydrogenuhličitánů a hydroxidových iontů v analyzovaném vzorku vody.

**Tab. 2.9** Výpočet forem CO<sub>2</sub> ze stanovených hodnot KNK<sub>8,3</sub> (P) a KNK<sub>4,5</sub> (M).

Poměr M a P	OH <sup>-</sup>		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l <sup>3</sup>	mmol/l	mg/l
P = 0	0	0	M	61M	0	0
2P < M	0	0	M-2P	61(M-2P)	P	60P
2P = M	0	0	0	0	P	60P
2P > M	2P-M	17(2P-M)	0	0	M-P	60(M-P)
P = M	M	17M	0	0	0	0

Ze stanovených hodnot ZNK<sub>4,5</sub> (S) a ZNK<sub>8,3</sub> (R) je možné na základě Tab. 2.10 vypočítat molární a hmotnostní koncentraci volného oxidu uhličitého, případně volné (silné) kyseliny a hydrogenuhličitánů v analyzované vodě.

**Tab. 2.10** Výpočet forem CO<sub>2</sub> ze stanovených hodnot ZNK<sub>4,5</sub> (S) a ZNK<sub>8,3</sub> (R).

Poměr R a S	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>		CO <sub>2</sub>		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l
R = S = 0	0	0	0	0	0	0
R = S ≠ 0	S	19S	0	0	0	0
R = 2S	0	0	S	44S	0	0
R > 2S	0	0	S	44S	R - 2S	61(R - 2S)
R < 2S	2S - R	19(2S - R)	R - S	44(R - S)	0	0

Volný oxid uhličitý se dělí na rovnovážný (je zapotřebí kudržení hydrogenuhličitánu vápenatého v roztoku) a agresivní (napadá beton, popřípadě železo). Hodnoty agresivního oxidu uhličitého vůči betonu a železu se pro stejnou vodu poněkud liší. Vychází se z faktického působení agresivního oxidu uhličitého na tyto materiály. Pro stanovení agresivity oxidu uhličitého jsou vypracovány zvláštní metody.

Orientačně lze vypočítat obsah agresivního oxidu uhličitého z rovnovážné koncentrace oxidu uhličitého, která je dána výrazem:

$$c(\text{CO}_2 \text{ rovnovážný}) = 0,27 \cdot R$$

Při tomto orientačním postupu se předpokládá přítomnost oxidu uhličitého a hydrogenuhličitánů v analyzované vodě za současné nepřítomnosti volné silné kyseliny (podmínka:  $R > 2S$ ). Pak se koncentrace agresivního oxidu uhličitého dá vypočítat ze vztahu:

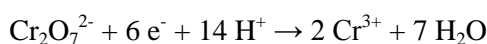
$$c(\text{CO}_2 \text{ agresivní}) = c(\text{CO}_2 \text{ celkový}) - c(\text{CO}_2 \text{ rovnovážný}).$$

## 2.5.5 Chemická spotřeba kyslíku

**Chemická spotřeba kyslíku** ( $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  nebo  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ) je hmotnostní koncentrace kyslíku, která je ekvivalentní hmotnosti oxidačního činidla ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , popřípadě  $\text{KMnO}_4$ ), jež je spotřebováno oxidovatelnými látkami, tedy organickými látkami v 1 litru vody za daných podmínek (teplota a čas). Modelovou látkou na přípravu kalibračních standardů je hydrogenftalan draselný (eventuálně pro praktické účely to jsou organické látky ve vodách – aromatické a alifatické sloučeniny, které se metodou CHSK stanovují). Hlavní skupinou oxidovatelných látek jsou právě organické látky, které vypovídají o organickém znečištění vod. CHSK je důležitý parametr při rozbořech vod pitných, povrchových i odpadních. Organické látky mohou být oxidovány do jednotlivých oxidačních stupňů až na takzvanou **teoretickou spotřebu kyslíku** (**ThSK**). ThSK je pak množství kyslíku, které je třeba na úplnou oxidaci 1 g organické látky až na konečné produkty  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ . Stupeň takovéto oxidace pak bývá označován v % ThSK. Kromě organických látek se metodou CHSK částečně stanovují i anorganické látky ve vodě a zvyšují tím CHSK. Tento jev je ovšem negativní.

### 2.5.5.1 Stanovení $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$

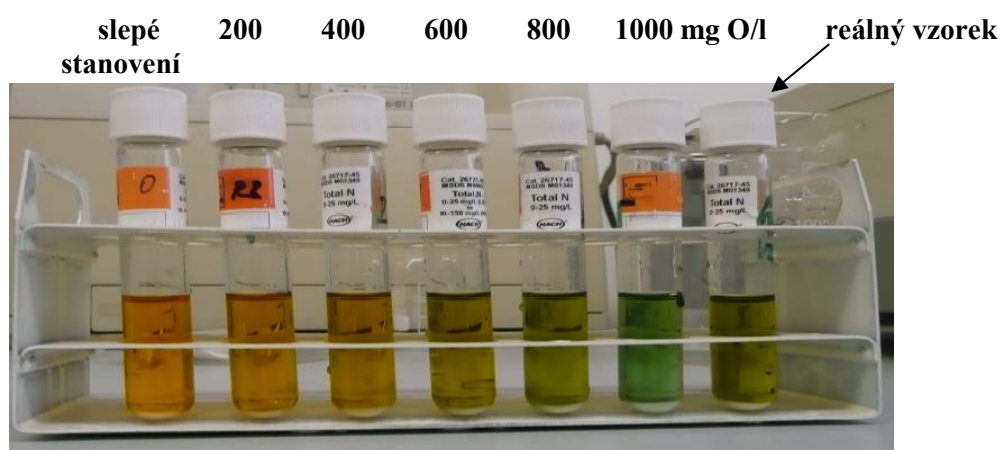
Stanovení  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  **semimikrometodou** má hlavní výhody hlavně v nízké spotřebě činidel vůči standardní dichromanové metodě, proto je tato metoda stále častěji využívána v praxi. Princip této metody je založen na oxidaci organických látek ve vzorku vody dichromanem draselným, přičemž reakce (oxidace) probíhá v silně kyselém prostředí kyseliny sírové při teplotě  $150 \pm 2$  °C přesně po dobu 2 hodin ve speciálním mineralizátoru s použitím tepelně odolných skleněných zkumavek zvaných „kyslíkovky“. Funkci katalyzátoru reakce plní stříbrné ionty. Oxidace za přítomnosti stříbrných iontů probíhá následovně:



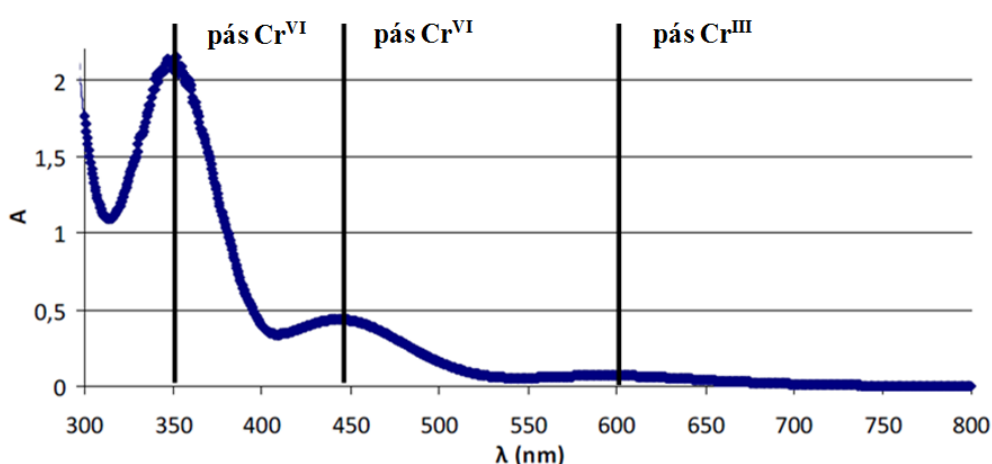
Nespotřebované množství dichromanu se dá určit dvěma analytickými koncovkami: spektrofotometricky VIS metodou (ve viditelné oblasti elektromagnetického záření), nejčastěji při vlnové délce **445 nm** (zjištěná experimentálně), nebo titračně titrací železnatou solí (síran diamonno-železnatý) na indikátor ferroin. Spektrofotometrickou indikací se měří intenzita šestimocného chromu  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  při této vlnové délce. Sleduje se úbytek dichromanových iontů. Lze ovšem také měřit dichromanové ionty i při vlnové délce 348 nm, ale přesnost je velmi nízká, i když absorpční pás z absorpčního spektra má vysokou hodnotu absorbance (viz Obr. 2.8). Je možné také sledovat intenzitu zeleného zabarvení roztoku, jež způsobují ionty  $\text{Cr}^{(\text{III})}$  při vlnové délce 600 nm. Toto měření se využívá pro vysoké koncentrace  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ . Norma *ČSN ISO 15705. Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku ( $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ ) – Metoda ve zkumavkách. 09.2008*, doporučuje pro stanovení nízkých koncentrací v rozsahu 15-150 mg/l měřit úbytek  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  při 440 a 348 nm. Pro vysoké koncentrace

CHSK<sub>Cr</sub> od 150 do 800, event. 1000 mg/l je pak možné při 600 nm sledovat nárůst obsahu Cr<sup>(III)</sup>, ale tato metoda méně citlivá. Analýza vzorků se provádí metodou kalibrační křivky (pro spektrofotometrické stanovení), která sestává z několika standardů připravených z hydrogenftalanu draselného, které se následně mineralizují kyselinou sírovou a dichromanem draselným, včetně katalyzátoru síranu stříbrného a síranu rtuťnatého, jež slouží k odstranění chloridů. Kalibrační křivka se proměřuje proti slepému stanovení.

Na Obr. 2.7 je uvedeno zabarvení kalibračních roztoků a slepého stanovení po mineralizaci; jedná se o metodu CHSK<sub>Cr</sub> - semimikrometoda. Na Obr. 2.8 je absorpční spektrum dichromanu draselného po mineralizaci metodou CHSK<sub>Cr</sub> - semimikrometoda na standard hydrogenftalan draselný (koncentrace CHSK<sub>Cr</sub> 700 mg/l), stanovené na LAMBDA 25 UV-VIS spektrofotometru firmy Perkin Elmer, měření ve skleněné kyvetě délky 1 cm

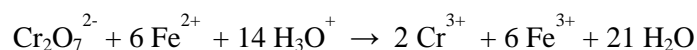


**Obr. 2.7** Zabarvení kalibračních roztoků a slepého stanovení po mineralizaci, metoda CHSK<sub>Cr</sub>, semimikrometoda



**Obr. 2.8** Absorpční spektrum dichromanu draselného po mineralizaci metodou CHSK<sub>Cr</sub> - semimikrometoda na standard hydrogenftalan draselný koncentrace CHSK<sub>Cr</sub> 700 mg/l, stanovené na LAMBDA 25 UV-VIS spektrofotometru firmy Perkin Elmer, měření ve skleněné kyvetě délky 1 cm

**Titrační stanovení CHSK<sub>Cr</sub>:** obsah zkumavky se po mineralizaci kvantitativně převede do titrační baňky a přidá se indikátor ferroin. Barva po přidání indikátoru by měla zůstat modrozelená, je-li oranžová, vzorky se musí naředit a mineralizace opakovat, protože hodnota CHSK<sub>Cr</sub> je mimo rozsah metody. Je-li barva modrozelená, roztok se titruje následně roztokem síranu diamonno-železnatého známé koncentrace na výše zmíněný indikátor ferroin do oranžovohnědého zabarvení. Probíhá tato reakce:



Stanovení CHSK<sub>Cr</sub> semimikrometodou má řadu rušivých vlivů. Chloridy (obsažené velmi často v odpadních vodách při stanovení CHSK<sub>Cr</sub>) se právě za vysokých teplot při daných reakčních podmínkách oxidují na volný chlor a ovlivňují fotometrické stanovení. Uvolněný chlor může také oxidovat, nebo i chlorovat organické látky. Z tohoto důvodu se přidává do reakční směsi síran rtuťnatý a chloridy se tím převedou do rozpustného, ale nedisociovaného HgCl<sub>2</sub>. Vliv chloridů je tím potlačen do koncentrace 1 g/l. Pokud obsah chloridů překročí tuto hranici, je nutné vzorek naředit. Stříbrné ionty, které slouží jako katalyzátor pro mineralizaci, také váží chloridy a vytvářejí AgCl, který je nerozpustný, a tím dojde k usazení chloridu stříbrného na dno reakční zkumavky. Tato sraženina nemá poté vliv na fotometrické stanovení. Před vlastním fotometrickým stanovením se dá buď sraženina odstranit filtrací, nebo ji lze nechat usadit v kyvetě a následně změřit absorbanci. Dále stanovení ruší dusitany, sulfidy, siřičitany a železnaté ionty, které zvyšují hodnotu CHSK<sub>Cr</sub>. Pokud je známa jejich koncentrace, lze jejich ThSK odečíst od celkové hodnoty CHSK<sub>Cr</sub>. Pokud ale známa není, je pak zahrnuta jejich hodnota do CHSK<sub>Cr</sub>. Tyto anorganické látky mají redukující charakter. Dále stanovení rovněž ruší zákal a zabarvení roztoku, které se eliminuje měřením s použitím slepého stanovení.

Semimikrometoda stanovení CHSK<sub>Cr</sub> se doporučuje pro analýzu skoro všech typů vod, jejichž CHSK je vyšší než 10 mg/l. Náročnost a další nevýhoda této metody je v čistotě použitých chemikálií, dodržování přesnosti postupu a dlouhé době oxidace.

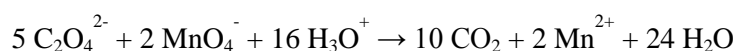
Je nutné mít na paměti, že v praxi stanovení CHSK<sub>Cr</sub> semimikrometodou ve zkumavkách vyžaduje absolutní čistotu skla. Zkumavky se vymývají pouze redestilovanou vodou, nejprve se volně vysuší na vzduchu a poté se nechávají vysušit v sušárně při 110 °C do úplného vysušení. Následně je možné dát je do exsikátoru. Nepoužívají se žádné kartáčky na vyčištění zkumavek po změření, není to nutné, mohlo by dojít k zanesení nečistot do zkumavek, popřípadě poškrábání skla uvnitř zkumavky a ovlivnění výsledků při dalším stanovení. Nedoporučuje se také zkumavky, a to, například vatou, ani vysušit. Zbytky vaty by mohly zůstat ve zkumavce a ovlivnit stanovení. Zkumavky, co jsou součástí metody CHSK<sub>Cr</sub> (semimikrometoda), se používají jen k těmto účelům. Nesmí se používat k jiným analýzám. Před vlastním stanovením je dobré odzkoušet těsnost zkumavek redestilovanou vodou; lze použít i v kombinaci s kyselinou sírovou (agresivnější prostředí) a po mineralizaci v případě úniku

roztoku (odpařením) přes víčko, vadné zkumavky vyřadit. Lze si například v praxi pomoci fixem, kdy se udělá na zkumavce čárka, kde je přesně hladina roztoku před mineralizací. Je-li po mineralizaci opět hladina na čárce, nedošlo k úniku roztoku, je-li pod čárkou, zkumavka i s víčkem se raději vyřadí. Po napipetování všech roztoků je nutné víčka u zkumavek pořádně dotáhnout, aby nedošlo k úniku roztoku při mineralizaci. Prasklé zkumavky, eventuálně naštípnuté, či jinak poškozené, se ihned vyřazují.

Limity pro pitnou vodu dle Vyhlášky č. 187/2005 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, pro chemickou spotřebu kyslíku na manganistan  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  v ČR činí limit **3,0 mg/l MH** (mezí hodnota). Dle Vyhlášky č. 187/2005 Sb. se nemusí stanovovat u zdrojů dávajících méně než 10 000 m<sup>3</sup> vody denně.

### 2.5.5.2 Stanovení $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$

Stanovení  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  je založeno na oxidaci oxidovatelných (většinou organických) látek manganistanem draselným v prostředí okyseleném kyselinou sírovou. Oxidace musí probíhat 10 minut při teplotě 96 - 98 °C, přičemž spotřeba manganistanu nesmí být větší než 60 % přidaného množství manganistanu. Úbytek manganistanu (množství spotřebované na oxidaci oxidovatelných látek) se zjistí zpětnou manganometrickou titrací tak, že po ukončení oxidace se do reakčního vzorku přidá známé množství odměrného roztoku kyseliny šťavelové. Část kyseliny šťavelové zreaguje se zbylým manganistanem. Nezreagovaná část kyseliny šťavelové (odpovídající množství manganistanu spotřebovaného na oxidaci oxidovatelných látek) se stanoví titrací odměrným roztokem manganistanu. Zpětná manganometrická titrace je založena na reakci:



Reakce probíhá za chladu zvolna, proto je roztok titrován za horka. Ionty  $\text{Mn}^{2+}$  vznikající při reakci působí katalyticky. Proto se roztok vody na počátku titrace ihned zbarví do fialova a odbarvení probíhá velice pomalu (nutno intenzivně míchat). Po odbarvení roztoku se pokračuje v titraci a díky přítomnosti manganatých iontů již reakce probíhá rychle (rychlé odbarvování roztoku). Bod ekvivalence se projeví trvalým růžovým zbarvením titrovaného roztoku (nadbytek  $\text{KMnO}_4$ ).

Roztoky manganistanu draselného nejsou stálé a je proto zapotřebí ověřovat přesnou koncentraci pomocí základní látky. Velmi často se používá kyselina šťavelová či její sodná sůl. Stanovení probíhá podle stejné reakce a za stejných podmínek jako výše uvedená manganometrická titrace.

## 2.5.6 Biochemická spotřeba kyslíku

**Biochemická spotřeba kyslíku po  $n$  dnech (BSK<sub>n</sub>)** je definována jako hmotnostní koncentrace rozpuštěného kyslíku spotřebovaného za aerobních podmínek biochemickou oxidací organických, popř. anorganických látek ve vodě. Inkubační doba ( $n$ ) je obvykle 5 nebo 7 dní. Anorganickými látkami je amoniakální dusík a dusitany, které mohou podléhat nitrifikaci (biochemické oxidaci).

Stanovení BSK slouží k nepřímému stanovení organických látek, které podléhají biochemickému rozkladu při aerobních podmínkách. Protože organické látky jsou jednou z hlavních znečišťujících složek vody, patří BSK mezi důležité:

- ukazatele čistoty či znečištění vody (čím je hodnota BSK<sub>5</sub> nižší, tím je kvalita vody vyšší),
- ukazatele kyslíkového režimu (organické látky hrají důležitou úlohu při odčerpávání rozpuštěného kyslíku z vody).

BSK<sub>n</sub> se stanovuje u vod povrchových a odpadních, tj. splaškových, městských a průmyslových. Naopak ve vodách pitných, užitkových a podzemních se BSK nestanovuje.

Stanovením biochemické spotřeby kyslíku se zabývá norma ČSN EN 1899-1 Jakost vod. Stanovení biochemické spotřeby kyslíku po  $n$  dnech (BSK<sub>n</sub>) – Část 1: Zředovací a očkovací metoda s přidavkem allylthiomocoviny; dle postupu EN 25814- stanovení rozpuštěného kyslíku membránovou elektrodou. Metodu je možno použít pro všechny vody s hodnotou BSK<sub>5</sub> od 3 mg/l až do 6000 mg/l. Získané údaje jsou výsledkem kombinace biochemických a chemických reakcí.

Vzorek zkoušené vody se nasatí kyslíkem, jehož obsah se stanoví. Další podíl vzorku se umístí do termostatu. Inkubuje se ve tmě při teplotě 20 °C po dobu 5 nebo 7 dní ve zcela naplněné a uzavřené láhvi. Rozpuštěný kyslík se stanoví před inkubací a po ní. Vypočte se hmotnost kyslíku spotřebovaného 1 litrem vody, výsledky se vyjadřují v mg/l.

Kromě zředovací metody se používají ještě metody respirometrické založené na principech plynoměrné analýzy. Výhodou respirometrických metod je, že lze pracovat bez ředění odpadních vod, napodobovat podmínky při biologickém čištění odpadních vod v aktivaci, sledovat snadno celý průběh BSK, vliv pH, toxických látek, atd.

Nevýhodou proti zředovací metodě je v některých případech složitější aparatura (vysoké pořizovací náklady), méně dostupná běžným laboratořím, náročnější práce a obtížnost stanovení BSK málo znečištěných vod. Výsledky zjištěné zředovací a respirometrickou metodou nejsou vzájemně srovnatelné, protože se pracuje za odlišných podmínek.

### 2.5.7 Stanovení TOC

Obsah **celkového organického uhlíku (TOC)** je dán součtem rozpuštěné a nerozpuštěné organické hmoty obsažené ve vodě. Jedná se (stejně jako v případě stanovení CHSK) o skupinový ukazatel, neposkytuje tedy informace o druhu zkoumaných látek. Vyhláška MZd č. 187/2005 Sb. udává pro pitné vody mezní hranici **5,0 mg/l TOC**. Dalšími ukazateli jsou:

- TC – celkový uhlík,
- IC – anorganický uhlík,
- DOC – rozpuštěný organický uhlík,
- NVOC (NPOC) – organický uhlík netěkavých sloučenin (nevytěsnitelný organický uhlík).

Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) a **rozpuštěného organického uhlíku (DOC)** se provádí metodou infračervené spektrometrie. Tento pracovní postup se provádí ve vodě pitné (i teplé), surové, vyrobené, povrchové, podzemní, odpadní, minerální, balené, koupací a čištěné a také ve vodném výluhu odpadu. Metoda je vhodná pro stanovení hmotnostní koncentrace od 0,5 do 500 mg/l TC a od 0,5 do 100 mg/l IC ve vzorcích. Při vyšších koncentracích je nutno vzorek naředit. Rušivé vlivy v tomto stanovení nejsou uvedeny. Zařízení pro stanovení TOC je uvedeno na Obr. 2.9.



**Obr. 2.9** Zařízení na stanovení TOC

Stanovení obsahu **celkového uhlíku (TC)** je založeno na oxidaci organických látek na oxid uhličitý. Spalovací trubice je naplněna okysličeným katalyzátorem a zahřívána na 680 °C. Nosný plyn (vysoce čistý vzduch) se dodává do trubice po ustálení míry toku o objemu 150 ml/min. Vzorek se injekcí vpraví do spalovací trubice (maximálně 100 µl TC, 2000 µl IC), kde se spálí či rozloží na CO<sub>2</sub>. Nosný plyn spolu se zplyněným vzorkem prochází halogenovou pračkou plynu do soupravy nerozptylového infračerveného plynového analyzátoru (NDIR), kde je měřen obsah CO<sub>2</sub>.

Takto změřený  $\text{CO}_2$  představuje obsah celkového uhlíku TC, který se skládá z TOC a z IC. Pro stanovení IC je vzorek vpravován injektorem do reagenční nádoby, kde nosný plyn probublává okyseleným činidlem IC. Jen IC ve vzorku se rozkládá na  $\text{CO}_2$ , který je zjišťován pomocí NDIR. TOC se vyjádří odečtením IC od TC, jelikož platí  $\text{TC} = \text{TOC} + \text{IC}$ .



### Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Nerozpuštěné látky, rozpuštěné látky, pH, konduktivita, neutralizační kapacita vody, výpočty forem  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ ,  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ,  $\text{BSK}_n$ , TOC



### Otázky k probranému učivu

- Otázka 2.11 Definujte rozpuštěné a nerozpuštěné látky.
- Otázka 2.12 Jak se stanovuje pH?
- Otázka 2.13 Co je to konduktivita?
- Otázka 2.14 Definujte neutralizační kapacity vod dle pH.
- Otázka 2.15 Co je to CHSK, BSK a TOC?



## 2.6 Stanovení kovů ve vodách

Kovy patří mezi důležité ukazatele čistoty vod. V legislativě se stále zpřísňují kritéria vymezující jejich obsahy v pitných, užitkových, povrchových i odpadních vodách.

Antropogenními zdroji kovů ve vodách jsou:

- těžba,
- metalurgie,
- odpadní vody (+ splachy, ...),
- textilní průmysl,
- výroba barviv a plastů,
- automobily a automobilový průmysl,
- zemědělství (hnojiva – například Cd, pesticidy),
- spalování fosilních paliv (hlavně As, Cd).

### 2.6.1 Těžké kovy

V praxi se těžké kovy stanovují hlavně v půdách, kalech, odpadech a výluzích odpadů. Proto je tato problematika podobně popsána v kapitole 3.6.1. V odpadních vodách se nejčastěji stanovují rtuť a kadmium, pokud legislativa, nebo výrobní proces nepožadují analýzu dalších těžkých kovů. V pitných vodách se stanovují těžké kovy, pouze pokud to přikazuje vyhláška č. 187/2005 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. Pokud má pitná voda svíravou chuť bývají požadovány analýzy Mn a Fe, které se nejčastěji stanovují metodou AAS.

### 2.6.2 Vápník a hořčík

Hořčík s vápníkem jsou doprovázeny v přírodních vodách navzájem. Obsah vápníku bývá vyšší než obsah hořčíku, avšak některé typy podzemních vod jej mohou mít obrácený.

**Tvrdość vody** může být **karbonátová** (přechodná), která je způsobena hydrogenuhličitanem vápenatým, či hořečnatým. Jedná se o nestabilní látky, které se ohřevem rozkládají:



**Nekarbonátová tvrdość vody** je tvrdość trvalá, tedy stálá. Je způsobena chloridy a sírany vápenatých a hořečnatých iontů.

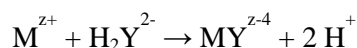
Tvrdość, respektive **celková tvrdość vody** (dána součtem obou tvrdořtí), se stanovuje u vod pitných, povrchových a podzemních. Je způsobena obsahem solí alkalických zemin – vápník, hořčík-vázaných jako hydrogenuhlíčitany, sírany a chloridy, stroncium a bariium. Stroncium a bariium ve vodách přicházejí v úvahu jen jako nečistoty. Tvrdość vod je proto definována jako obsah iontů  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$ . Obsah obou iontů je navzájem doprovázen. V praxi je tvrdość vody definována i v takzvaných německých stupních  $1^\circ d = 10 \text{ mg/l CaO}$ ,  $1 \text{ mmol/l (Ca+Mg)}$  odpovídá  $40,08 \text{ mg/l (ppm) Ca}$ , tedy  $5,61^\circ d$  a  $100,1 \text{ mg/l (ppm) CaCO}_3$ . Tvrdość vody by měla být v ČR dle vyhlášky č. 187/2005 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, v rozsahu **2-3,5 (4)**, u silně minerálních vod je toto rozmezí udáváno od **0,9 do 5 mmol/l DH**. Mezní hodnota dle této normy pro **Ca** je  $\geq 30 \text{ mg/l}$ , doporučená hodnota je **100 mg/l Ca**. Pro hořčík dle této normy je mezní hodnota  $\geq 10 \text{ mg/l}$ , doporučená hodnota pak **30 mg/l** pro **Mg**.

#### **Rozdělení celkové tvrdořti vody ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ):**

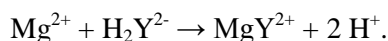
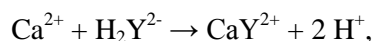
- I - měkká:  $<1,3 \text{ mmol/l (Ca+Mg)}$ , tedy  $<50 \text{ mg/l Ca}$ ,
- II - středně tvrdá:  $1,3-2,5 \text{ mmol/l (Ca+Mg)}$ , tedy  $50-100 \text{ mg/l Ca}$ ,
- III - tvrdá:  $2,5-3,8 \text{ mmol/l (Ca+Mg)}$ , tedy  $100-150 \text{ mg/l Ca}$ ,
- IV - velmi tvrdá:  $>3,8 \text{ mmol/l (Ca+Mg)}$ , tedy  $>150 \text{ mg/l Ca}$ .

#### **Chelatometrické stanovení vápníku a hořčíku**

**Chelaton 3** (podvojná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové) reaguje s kovy za vzniku chelátových komplexů vždy v molárním poměru 1:1 dle reakce:



Suma iontů  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  se stanoví odměrným roztokem Chelatonu 3 v amoniakálním prostředí při použití pufru pH 10 na metalochromní indikátor eriochromčern T, kdy se tvoří vínově červený komplex s  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$ . Během titrace reaguje chelaton 3 s volnými hořečnatými kationty v roztoku. Poté přechází vápenaté ionty, jež jsou vázány indikátorem do komplexu s chelatonem 3 a z důvodu stability komplexu dojde k vytěsnění hořečnatých iontů a roztok zmodrá.

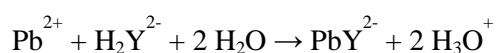


Použití metody pro stanovení tvrdořti vod je pro vody pitné, podzemní, povrchové vody v rozsahu sumy Ca a Mg  $0,05-5 \text{ mmol/l}$  při pH 10.

Stanovení ruší kovy reagující s chelatonem 3 (EDTA)-jako jsou Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Mn, ..., dále pak kovy, které zablokují indikátor eriochromovou čern T-Ni, Cu, Al, Fe, Co, těžké kovy a

nerozpuštěné látky. Fe až do 50 mg/l se dá maskovat po okyselení 0,3 mol/l hydroxylaminhydrochloridem, kdy se nechá roztok stát 10 minut a poté se přidá amoniakální pufr (5 ml; pH 10) a 0,2-0,5 g KCN. Pak se roztok zahřeje na 70 °C a titruje se na indikátor eriochromčern T. Co, Ni, Cu jsou při této úpravě rovněž maskovány. Mn se touto úpravou nemaskuje, ale titruje současně. Al se maskuje 10 ml triethanolaminu po přidání KCN. Rušivý vliv kovů (malé množství) se odstraní 2 ml sulfidem sodným 0,2 mol/l, ještě před použitím indikátoru. Odpadní vody se maskují stejně jako při stanovení vápníku. Fosforečnany se maskují nad koncentrací 1 mg/l průchodem měničem aniontů v cyklu Cl<sup>-</sup>. Silně kyselé a zásadité roztoky se musí neutralizovat. CO<sub>2</sub> ve vyšších koncentracích ruší tvorbou málo rozpustných uhličitů po přidání tlumivého roztoku. Během stanovení se uhličitany rozpouští pomalu, proto se roztok probublává po okyselení vzduchem či dusíkem. Nerozpuštěné látky se odstraní opět filtrací, viz u stanovení vápníku.

Přesná koncentrace odměrného roztoku chelatonu 3 se stanoví titrací standardního roztoku, například dusičnanu olovnatého, který je pro chelatometrická stanovení základní látkou.



#### Stanovení koncentrace odměrného roztoku chelatonu:

K odpipetovanému roztoku dusičnanu olovnatého se přidá pevný urotropin, poté indikátor xylenolová oranž (do zřetelně fialového zbarvení) a titruje se na bílé podložce roztokem chelatonu 3 do žlutého zbarvení.

#### Stanovení sumy vápníku a hořčíku

Ke vzorku vody (voda z kohoutku, minerálka, ...) se přidá tlumivý roztok o pH 10, následně indikátor eriochromčern T, aby se roztok zbarvil červeně (ne však příliš intenzivně) a titruje se na bílé podložce odměrným roztokem chelatonu 3 do jasně modrého zbarvení.

#### Sumární obsah vápníku a hořčíku se vypočte:

$$c_S = \frac{V_{Cl} \cdot c_{\check{c}} \cdot 1000}{V_{Al}},$$

kde  $c_S$  je sumární obsah vápníku a hořčíku ve vzorku [mmol/l],  $V_{Cl}$  je spotřeba odměrného roztoku chelatonu 3 při titraci na eriochromčern T [ml],  $c_{\check{c}}$  je přesná koncentrace odměrného roztoku chelatonu [mol/l],  $V_{Al}$  je objem odpipetovaného vzorku k titraci na eriochromčern T [ml].

#### Chelatometrické stanovení vápníku

Ionty Ca<sup>2+</sup> se stanoví v silně alkalickém prostředí při pH 12-13 na směsný indikátor v pevném

stavu (fluorexon, thymolftalexon, murexid). Při tomto pH vynikne bezbarvý komplex hydroxidu hořečnatého s indikátorem, ten je stabilnější než komplex vápníku s indikátorem. Konec titrace se určí změnou zbarvení při uvolnění indikátorového anionu, proto se hořčík stanovení neúčastní. Nejdříve se vytváří komplex  $\text{Ca}^{2+}$  s indikátorem a pak až v průběhu titrace  $\text{Ca}^{2+}$  ionty přecházejí vázané indikátorem do komplexu. Obsah vápníku je dán geologickými poměry ve zvodnělých vrstvách. Průměrná koncentrace vápníku v pitných vodách je v ČR cca 50 mg/l. Nebývá většinou překročena koncentrace 1000 mg/l. Vyhláška č. 187/2005 Sb. udává pro pitnou vodu obsah vápníku **MH=30 mg/l** a **DH=40-80 mg/l**.

### Stanovení vápníku

K odpipetovanému vzorku vody (voda z kohoutku, minerálka, ...) se přidá roztok KOH a na špičku lžičky indikátorová směs (až se proti černému pozadí objeví na fialově zbarveném roztoku zelená fluorescence) a titruje se na černé podložce odměrným roztokem chelatonu 3 do ztráty zelené fluorescence (fialová barva zůstane).

Obsah vápníku se vypočte:

$$c_{\text{Ca}} = \frac{V_{\text{C}2} \cdot c_{\text{C}} \cdot 1000}{V_{\text{A}2}},$$

$$c_{\text{Ca, hm}} = c_{\text{Ca}} \cdot M_{\text{Ca}},$$

kde  $c_{\text{Ca}}$  je molární koncentrace vápníku ve vzorku [mmol/l],  $c_{\text{Ca, hm}}$  je hmotnostní koncentrace vápníku ve vzorku [mg/l],  $V_{\text{C}2}$  je spotřeba odměrného roztoku chelatonu při titraci na indikátorovou směs [ml],  $c_{\text{C}}$  je přesná koncentrace odměrného roztoku chelatonu [mol/l],  $V_{\text{A}2}$  je objem odpipetovaného vzorku k titraci na indikátorovou směs [ml],  $M_{\text{Ca}}$  je molární hmotnost vápníku; 40,08 g/mol.

Vápník je možné stanovit i pomocí indikátoru 2-hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naftylazo)-3-naftoové kyseliny (HSN indikátor, známý jako calcon karboxylová kyselina). Ke vzorku vody se přidá roztok NaOH (2 ml) a cca 0,2 g indikátoru HSN a titruje se chelatonem 3 do modré barvy.

Obsah Ca se dá stanovit ve vodách pitných, podzemních a povrchových.

Rušivě při stanovení vápníku chelatometricky působí kovy reagující s chelatonem 3 (EDTA)-jako jsou Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Mn, ..., dále pak ionty kovů, které zablokují indikátor (Co, Ni, Cu, Al, Fe),  $\text{NH}_4^+$ , uhličitany, fosforečnany, nerozpuštěné látky. V obvyklých množstvích je možné provést stínění triethanolaminem (10 ml 30% roztok), hydroxylaminhydrochloridem (0,1 g), KCN a sulfidem sodným (2 ml 0,2 mol/l roztok). Fe, Al a malé množství Mn se obvykle stíní triethanolaminem. Cd,

Ni, Cr a Zn se maskuje 0,2-0,5 g KCN. Pokud jsou přítomny amonné ionty ve vodách, provede se nejprve alkalizace roztoku a poté jeho povaření a pak se provede stanovení vápníku. Fosforečnany (nad 30 mg/l) se po alkalizaci vyloučí jako málo rozpustný fosforečnan. Vliv fosforečnanů lze eliminovat i ředěním vzorku. Fluoridy se odstraní odpařením a odkouřením vzorku s několika kapkami kyseliny sírové. Uhličitany se pak odstraňují vybubláním CO<sub>2</sub> z okyseleného roztoku. Nerozpuštěné látky se odstraní filtrací či odstředěním. Odpadní vody s velkým množstvím organických látek se mineralizují. Používá se 5 ml koncentrované HCl a 5 ml HNO<sub>3</sub> v poměru 1:1. Roztok se poté filtruje po ohřevu a filtr se proplachuje zředěnou HCl (1:50). Filtrát se poté zneutralizuje NaOH cca 1 mol/l.

### Další metody stanovení vápníku

Pro stanovení vápníku se kromě chelatometrického stanovení dá použít i metoda AAS, či manganometrické stanovení po vyloučení vápníku ve formě šřavelanu, eventuálně gravimetricky.

### Stanovení hořčíku

Obsah hořčíku je opět dán geologickými poměry ve zvodnělých vrstvách. Průměrná koncentrace hořčíku v pitných vodách v ČR činí obvykle 10 mg/l, u minerálních vod až 2000 mg/l. Vyhláška č. 187/2005 Sb. udává pro pitnou vodu obsahy **MH=10 mg/l** a **DH=20-30 mg/l**. Obsah iontů Mg<sup>2+</sup> se dopočítává diferenční metodou z předchozích titrací, tedy obsah hořčíku se nestanovuje, ale vypočte se z rozdílu spotřeb chelatonu 3 a to z celkové tvrdosti (dnes se používá místo pojmu *tvrdost vody* stanovení *sumy vápníku a hořčíku*) a stanovení vápníku.

*Obsah hořčíku se vypočítá:*

$$c_{\text{Mg, hm}} = (c_{\text{S}} - c_{\text{Ca}}) \cdot M_{\text{Mg}},$$

kde  $c_{\text{Mg, hm}}$  je hmotnostní koncentrace hořčíku ve vzorku [mg/l],  $c_{\text{S}}$  je sumární obsah vápníku a hořčíku ve vzorku [mmol/l],  $c_{\text{Ca}}$  je molární koncentrace vápníku ve vzorku [mmol/l],  $M_{\text{Mg}}$  je molární hmotnost hořčíku; 24,32 g/mol.



## Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

těžké kovy ve vodách, stanovení sumy vápníku a hořčíku



## Otázky k probranému učivu

- Otázka 2.16    Které těžké kovy se nejčastěji stanovují v odpadních vodách?  
Otázka 2.17    Definujte stanovení sumy vápníku a hořčíku ve vodách.  
Otázka 2.18    Jaké jsou metody stanovení sumy vápníku a hořčíku ve vodách?

## 2.7 Stanovení nekovů a polokovů

### 2.7.1 Rozpuštěný kyslík

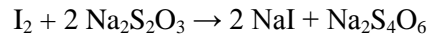
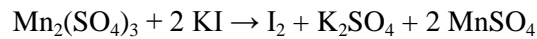
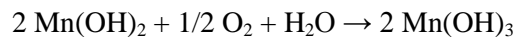
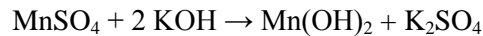
Jedná se o nejnámější rozpuštěný plyn ve vodách. Přisun kyslíku do vody je difúzí z atmosféry, či fotosyntézou vodních rostlin. Spotřebovává se aerobním rozkladem organických látek, respirací živočichů a oxidací anorganických látek. Pokles koncentrace kyslíku je indikátorem znečištění vody. **Kyslík** je nezbytný pro život ryb, **dolní mez činí 3 mg/l**. Má vliv na kovy, kdy způsobuje takzvanou kyslíkovou korozi. U vod pitných a podzemních se nestanovuje, protože nemá význam jak z pohledu chuťového, tak ani hygienického. Nejvíce se stanovuje rozpuštěný kyslík ve vodách povrchových. Je to důležitý ukazatel, co se týče kyslíkového režimu vod, je dobrý indikátor čistoty toků, slouží pro hodnocení agresivního působení vody na kovy (důlková koroze) a při kontrole biologických čistíren odpadních vod. Obsah je vyjádřen buď v mg/l, nebo v procentech nasycení vody kyslíkem při dané teplotě a tlaku. Důležitý je i při vypouštění odpadních vod do vod povrchových a stanovení BSK<sub>5</sub>. Odběr vzorků se provádí do „kyslíkovek“ (kyslíkové láhve), kdy se před odběrem vzorku povrchové vody nasadí do hrdla lahve odběrný nástavec a kyslíkovka se poté ponoří pod hladinu a naplní se. Láhev po vytažení se ihned zazátkuje skleněnou zátkou. Nesmí zůstat pod zátkou bublinka. Kyslík se stanoví na místě odběru, jinak se vzorek vody konzervuje (fixuje). Zapiše se teplota odběru vody, teplota okolí a tlak vzduchu.

**Obsah rozpuštěného kyslíku** v povrchových a přírodních vodách je důležitým ukazatelem kvality vody. Obsah rozpuštěného kyslíku se snižuje se znečištěním vody organickými látkami a biogenními prvky, a dále s výskytem vodních mikroorganismů, které rozpuštěný kyslík využívají k přeměně organických látek a biogenních prvků. Přemnožení těchto organismů vlivem **atrofizace vod** vede k vyčerpání rozpuštěného kyslíku, úhynu vyšších forem života a rozvoji anaerobních procesů rozkladu přítomných živin ve vodě, při němž příslušné mikroorganismy produkují vysoce toxické látky.

Stanovení obsahu rozpuštěného kyslíku lze provádět buď jodometrickou titrací dle Winklera (nepřímé stanovení kyslíku, což je titrační stanovení založené na oxidační schopnosti kyslíku) nebo elektrochemicky, které spočívá v difúzi molekulárního kyslíku speciální membránou.

#### **Jodometrické stanovení rozpuštěného kyslíku (metoda dle Winklera-Alsterbergova modifikace)**

Reakcí rozpuštěného kyslíku a síranu manganatého v alkalickém prostředí vznikne rezavě hnědá sraženina hydroxidu manganitého. Po rozpuštění v kyselině a přidavku jodidu draselného vznikne jod, který se stanoví titrací thiosíranem sodným na indikátor škrobový maz. Kyslík se tedy stanovuje nepřímo (jako jod). Rušivý vliv dusitanů je eliminován přidávkem azidu sodného (NaN<sub>3</sub>).



Odběr vzorku z vodovodního uzávěru se provede pomocí skleněné trubičky či pryžové hadice ke dnu kyslíkovky. Objem vzorku se nechá aspoň 3x vyměnit. Kyslíkovka se zazátkuje tak, aby pod zátkou nezůstala vzduchová bublina. Fixace vzorku se provádí přidáním 1 ml roztoku  $\text{MnSO}_4$  pomocí pipety asi 2-3 cm pod hladinu vzorku a další pipetou 2 ml srážecího roztoku pod hladinu vzorku. Kyslíkovka se opět zazátkuje tak, aby pod zátkou nezůstala vzduchová bublina. Hrdlo kyslíkovky se opláchne a několikerým obracením se obsah kyslíkovky promíchá, dokud nevznikne dobře usaditelná sraženina. Poté se nechá 30 minut stát ve tmě.

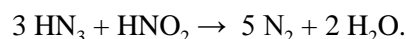
Po usazení sraženiny se přidá pipetou pod hladinu 2 ml zředěné  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Proces zazátkování, omytí hrdla a promíchání se opakuje. Kyslíkovka se ponechá stát ve tmě 5 minut. Poté se její objem přelije do titrační baňky (500 ml), demineralizovanou vodou se do titrační baňky opláchnou zbytky z kyslíkovky i zátky. Titruje se odměrným roztokem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  po přidání indikátoru škrobového mazu z modrého zbarvení do odbarvení (se slabě žlutým nádechem). Obsah rozpuštěného kyslíku se vypočte:

$$m_{\text{O}_2} = \frac{f_t \cdot c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{O}_2} \cdot 10^3}{V_{\text{vz}}} \text{ [mg/l]},$$

kde  $f_t$  je titrační přepočítací faktor,  $f_t = 1/4$ ,  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  je látková koncentrace odměrného roztoku  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [mol/l],  $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = V_\epsilon$  je objem odměrného roztoku  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  spotřebovaný do konce titrace [ml],  $M(\text{O}_2)$  je molární hmotnost  $\text{O}_2 = 32 \text{ g/mol}$ ,  $V_{\text{vz}}$  je objem vzorku [ml], přičemž  $V_{\text{vz}} = V_k - V_\epsilon$ , kde  $V_k$  je objem kyslíkovky [ml].

Touto metodou je možné určit koncentraci rozpuštěného kyslíku ve vzorcích pitné, říční a rybníční vody.

Při stanovení ruší  $\text{NO}_2^-$ , kdy odstranění dusitanů se provádí přidávkem azidu, viz rovnice:



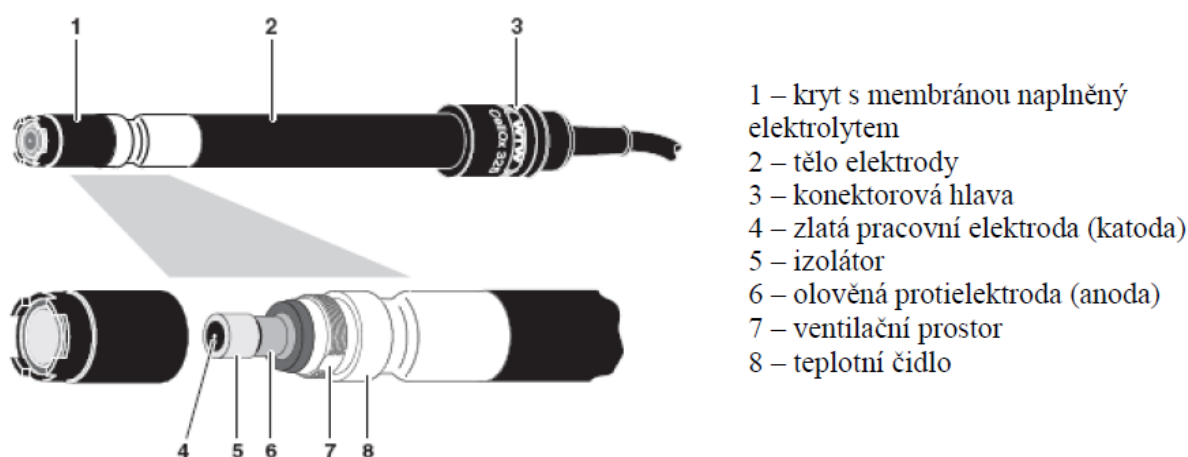
Dále stanovení ruší oxidující látky (pozitivní chyba stanovení), jako jsou  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , dusitany, manganistany, thiomocovina, některé organické látky, nerozpustné látky, které vážou nebo spotřebovávají jod. Ruší i vločky aktivovaného kalu. U oxidujících látek se provádí stanovení ve

dvou kyslíkovkách: 1. pro běžné stanovení kyslíku, 2. pro jodometrické stanovení oxidujících látek se zabráněním oxidace kyslíku, tj., bez přídavku  $Mn^{2+}$  iontů. Obsah rozpuštěného kyslíku se určí odečtením obsahu 1. a 2. stanovení.

Dále stanovení ruší i redukující látky (negativní chyba stanovení) - jod se redukuje zpět na jodid,  $Fe^{2+}$ , sulfan, siřičitany a některé organické látky. Stanovení se opět provádí ve dvou kyslíkovkách: 1. pro běžné stanovení kyslíku, 2. po přidání nadbytku  $NaClO$  o známé koncentraci, tedy jodometrického stanovení nezredukovaného nadbytku. Opět se provede odečtení obou stanovení od sebe pro určení obsahu rozpuštěného kyslíku.

### **Stanovení rozpuštěného kyslíku membránovou elektrodou**

K měření rozpuštěného kyslíku se využívá kyslíkový senzor (Obr. 2.10), který pracuje na bázi galvanického článku. Senzor je tvořen dvěma elektrodami pokrytými filmem elektrolytu ( $NaOH$ ) a oddělenými od analyzovaného vzorku plynopropustnou polymerní membránou. Pracovní elektroda (katoda) je z ušlechtilého kovu (zlato), anoda je olověná. Kyslík difunduje z měřeného prostředí přes membránu do elektrodového prostoru, kde se na povrchu katody redukuje na ionty  $OH^-$ . Elektrony potřebné k jeho redukci jsou produkovány při oxidaci anody a pohybují se ke katodě vnějším obvodem s měřidlem, které zaznamenává elektrolytický proud procházející článkem. Tento proud je v ustáleném stavu přímo úměrný koncentraci rozpuštěného kyslíku ve vzorku. Měření rozpuštěného kyslíku se provádí za stálého míchání analyzovaného vzorku vody (míchadlem na elektromagnetické míchače v laboratoři nebo v proudícím vodním toku v terénu). Membrána odděluje elektrody od roztoku. Rozpuštěný kyslík difunduje k elektrodám.



**Obr. 2.10** Schéma kyslíkového senzoru Cellox<sup>®</sup> 325



Kyslíkové elektrody „stárnou“, což se projevuje změnou směrnice závislosti proudu na koncentraci rozpuštěného kyslíku. Proto se musí pravidelně kalibrovat, což se obvykle provádí ve vzorku vzduchu nasyceném vodními parami. Rozpustnost kyslíku ve vodě závisí na teplotě. Proto je kyslíkový senzor vybaven teplotním čidlem, které kontroluje teplotu analyzovaného prostředí.

Membránovou elektrodou je možné určit koncentraci rozpuštěného kyslíku ve vzorcích pitné, říční a rybníční vody, především, nelze-li uplatnit jodometrickou metodu, tedy silně zbarvené vody, velmi silně zakalené vody, či látky vázající jód.

Rušivě působí látky ulpívající na membráně, plyny difundující membránou a ovlivňující měřený proud (SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, apod.).

## 2.7.2 Chlor

**Chlor** se může vyskytovat ve vodách ve formě anorganických sloučenin, jako jsou **chloridy, chlornany, elementární chlor, chloraminů nebo kyselina chlorná**. Chloridy se ovšem vyskytují ve vodách nejčastěji a jsou řazeny mezi nejvíce se vyskytující anionty v přírodních vodách. Chloridy jsou stanovovány v základním rozboru vod. Elementární chlor, tedy složky celkového aktivního chloru (chlornany, chloraminů a kyselina chlorná) nejsou již běžnou součástí vod, ale stanovují se u vod, kde díky hygienickým požadavkům se při čištění nebo úpravě vod využívá chlorace. Chloraci lze popsat rovnicí:



Při pH 5-10 je obvykle prováděna dezinfekce vody. Ve vodách takto bývají přítomny nejen chlornany, ale i nedisociovaná kyselina chlorná.

Běžné soli se z těla vylučují močí, potem a slzami. Přestože je NaCl brán jako neškodný, v dávce cca 100-200 g člověka usmrtí; údajně byl ve starověku používán k popravám. KCl a NH<sub>4</sub>Cl jsou využívány především léčebně (ale vysoké koncentrace draslíku působí nepříznivě na srdce). Otrava sloučeninami chloru per os (ústí) je málo pravděpodobná. Spíše tedy může nastat postižení při inhalaci plynných látek, tedy chloru a HCl.

Technologie vod, či hydrologie, rozeznává tyto jednotlivé formy chloru:

- **vázaný chlor**, což obvykle jsou chloraminy,
- **volný chlor**, tedy molekulární chlor, chlornany, či chlorid uhličitý a
- **aktivní chlor**, což mohou být prakticky všechny formy chloru, jenž oxidují jodidy v kyselém prostředí na jód (chlornany, molekulární chlor, chloraminy a oxid chloričitý).

Normy ČSN ISO ovšem rozlišují chlor takto:

- **celkový chlor**, jako volný a vázaný, nebo v jejich směsi, tedy včetně chloridů,
- **vázaný chlor**, což je podíl celkového chloru, který je přítomen jako chloraminy, nebo organické chloraminy a
- **volný chlor**, který je přítomen jako kyselina chlorná, chlormanový ion, či rozpuštěný elementární chlor.

Metody na stanovení chloru jsou tyto: amperometrické, spektrofotometrické a odměrné. Výsledky se pak udávají v mg/l. Pro pitnou vodu je obsah **volného chloru** dle vyhlášky č. 187/2005 Sb. je dán **MH=0,30 mg/l**.

### 2.7.2.1 Stanovení chloru

Metod na stanovení chloru je několik, například spektrofotometrická s N,N-diethyl-1,4-fenylendiaminem (DPD), jodometricky a reakcí s o-tolidinem.

#### **Stanovení chloru reakcí s N,N-diethyl-1,4-fenylendiaminem (DPD)**

Metoda je založena na reakci N,N-diethyl-1,4-fenylendiaminem (DPD) s chlorem přítomným jako volný nebo vázaný. Reakcí vzniká rozpustný komplex červené barvy. Měří se absorbance tohoto barevného komplexu při 510 nm. Metoda je platná dle normy ČSN ISO 7393-2 (757419). Metoda je schopna rozlišit aktivní chlor a to celkový, volný, monochloramin, dichloramin a trichloramin. Chlor reaguje s N,N-diethyl-1,4-fenylendiaminem (uvádí se i název 4-amino-N,N-diethylanilin) při hodnotě pH 6,2-6,5 za vzniku intenzivně červené sloučeniny. Intenzita zbarvení, která se měří ihned, vypovídá o účasti volného chloru. V přítomnosti nadbytku KI lze v čase 2 minuty stanovit celkový chlor. Z rozdílu obsahu celkového a volného chloru lze vypočítat hodnotu volně vázaného chloru. Metoda je vhodná pro stanovení hmotnostních koncentrací 0,03-5 mg/l aktivního chloru ve vzorku bez ředění. Minimální koncentrace pro stanovení chloru je 0,01 mg/l. Důležité je při stanovení volného aktivního chloru dbát na čistotu nádobí, jelikož i stopy KI ruší toto stanovení.

**Volný chlor** dle vyhlášky č. 187/2005 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, by neměl ve vodách překročit hodnotu **0,30 mg/l MH**. Obsah volného chloru, chloristanů a ozonu se stanovuje pouze v případě použití chloru nebo prostředků obsahující chlor, oxidu chloričitého nebo ozonu při úpravě vody. Za úpravu se považuje i dezinfekce vody. V případě využití vázaného aktivního chloru (např. ve formě chloraminů) pro dezinfekci, platí pro celkový aktivní chlor mezní hodnota 0,4 mg/l.

Metoda je vhodná pro stanovení chloru ve všech typech vod.

Reakce je nespecifická, proto látky s oxidačními vlastnostmi způsobují pozitivní chybu stanovení a ruší. Mezi rušivé vlivy lze zařadit oxid chloričitý, brom, jod, bromaminy, jodaminy, ozon, peroxid vodíku, chromany, formy oxidovaného manganu, dusitany, železité a měďnaté ionty. Vliv železitých iontů (< 20 mg/l) a měďnatých iontů (< 8 mg/l) lze potlačit pomocí EDTA-tedy dihydrátu disodné soli ethylendiamintetraoctové kyseliny (Chelaton 3). Rušivý vliv chromanů lze potlačit přidáním chloridu barnatého. Stanovení ruší i zákal a barva, což se eliminuje slepým stanovením na barvu a zákal.

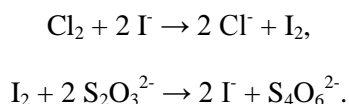
Analýzu a stanovení obsahu chloru se doporučuje provést ihned po odběru. Při vlastním odběru je nutné zamezit přístupu vzduchu do vzorkovnice, teplota vzorku se neupravuje, jen se zapíše hodnota jak u odebíraného vzorku vody, tak i teplota okolí. Při tomto stanovení se nedají vzorky vod chemicky konzervovat.

**Postup stanovení veškerého (celkového) chloru ve vzorku** lze popsat tak, že do kónické baňky o daném objemu (250 ml) s 5 ml tlumivého roztoku (hydrogenfosforečnan disodný nebo jeho dodekahydrát s dihydrogenfosforečnanem draselným) se odpipetuje 100 ml vzorku. Poté se přidá 5 ml roztoku DPD a 1 g jodidu draselného. Obsah se promíchá a po 2 minutách se jím naplní 5 cm kyveta a měří se absorbance při 510 nm. U neznámých velmi kyselých nebo alkalických vod, je třeba se přesvědčit, že pH roztoku je 6,2-6,5. V opačném případě je nutno přidat tlumivý roztok.

**Postup stanovení volného chloru ve vzorku:** Do kónické baňky o objemu 250 ml s 5 ml tlumivého roztoku se odpipetuje 100 ml vzorku. Přidá se 5 ml roztoku DPD, obsah se promíchá a po 2 minutách se jím naplní 5 cm kyveta a měří se absorbance při 510 nm. U neznámých velmi kyselých nebo alkalických vod je třeba se přesvědčit, že pH roztoku je 6,2-6,5. V opačném případě je nutno opět přidat tlumivý roztok.

### **Stanovení celkového chloru jodometricky**

Chlor je uvolněn z kyselého prostředí z roztoků jodidů jako ekvivalentní množství jodu, které se poté stanoví titrací odměrným roztokem thiosíranu sodného na škrobový maz (indikátor) do odbarvení. Lze toto stanovení popsat rovnicemi:



Metoda je vhodná pro stanovení chloru ve všech typech vod.

Rušivě působí oxidační látky-jod, jodaminy, brom, oxid chloričitý, bromaminy, manganistany, ozon, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Hovoří se o pozitivní chybě stanovení. Redukující látky, jež způsobují negativní chybu

jsou chloridy, jodidy, bromidy, manganaté ionty, železnaté ionty, hydrogensulfidy a oxidovatelné organické látky.

### Stanovení chloru reakcí s o-tolidinem

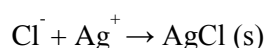
Provádí se spektrofotometrická reakce s o-tolidinem, kdy vzniká žlutý roztok, který se proměřuje ve VIS oblasti při 435 nm. Pracuje se metodou kalibrační křivky.

#### **2.7.2.2 Stanovení chloridů**

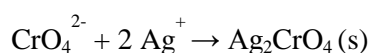
Chloridy jsou součástí vod. Obvykle je koncentrace chloridů ve vodách v jednotkách mg/l až po několik g/l. Tak velké množství chloridů je avšak jen v silně znečištěných průmyslových vodách, eventuálně vodách minerálních a samozřejmě mořských. Chloridy jsou základními anionty přírodních vod. Vzhledem ke geologii ČR není vysoký obsah chloridů v povrchových či prostých podzemních vodách obvyklý. Pokud je zjištěno vyšší množství chloridů ve vodách, ukazuje to na znečištění splaškovými a průmyslovými vodami. Dle vyhlášky č. 187/2005 Sb. je **MH dána 100 mg/l**, nejvyšší mezná hodnota (**NMH**) je **pak 250 mg/l**. Vyšší množství chloridů ve vodách negativně ovlivňují kvalitu pitných vod. Vzorky vod, u kterých se provádí stanovení chloridů, se odebírají do skleněných nebo PE lahví a pro uchování není potřeba žádné konzervace. Chloridy jsou stanovovány ve vodách pitných, povrchových a odpadních většinou argentometricky či merkurimetricky, často se však stanovují chloridy i pomocí iontově selektivní elektrody (ISE).

### Argentometrické stanovení chloridů dle Mohra

Stanovení je založeno na srážecí reakci v neutrálním nebo mírně alkalickém prostředí:



Jako jeden z možných indikátorů konce titrace se používá chromanový ion, který reakcí se stříbrnými ionty v bodě ekvivalence dává červenohnědou sraženinu chromanu stříbrného:



V průběhu titrace se vylučuje bílá sraženina chloridu stříbrného, který je mnohem méně rozpustný než chroman stříbrný. Teprve po kvantitativním vysrážení chloridů v bodě ekvivalence se začne srážet chroman stříbrný, což je indikováno vznikem světle cibulového až světle hnědého zbarvení.

Jiný způsob indikace je možný adsorpčním indikátorem fluoresceinem. Fluorescein je v roztoku přítomen ve formě anionu, jež barví roztok žlutozeleně. Za bodem ekvivalence, kdy je v roztoku přebytek stříbrných iontů, dojde k adsorpci anionu indikátoru na micely sraženiny.

Adsorbovaný anion fluoresceinu má jinou barvu než anion v roztoku, takže se bod ekvivalence projeví růžově fialovým zbarvením jemně rozptýlené sraženiny chloridu stříbrného. Toto stanovení je ovšem méně přesné.

Jako základní látka pro argentometrická stanovení se používá chlorid sodný o přesné koncentraci.

Uchovávání vzorků vody lze 1 měsíc bez úpravy teploty.

Metoda je vhodná pro stanovení chloridů ve všech typech vod, bez objemové úpravy je možné provést stanovení chloridů v rozsahu 4-400 mg/l.

Stanovení ruší bromidy, jodidy, siřičitany, kyanidy, thiosířany a sulfidy, protože se srážejí s dusičnanem stříbrným. Jodidy, bromidy a kyanidy se stanovují zvlášť a výsledek se odečítá od stanovení. Thiosířany, siřičitany a kyanidy se odstraní pomocí peroxidu vodíku. Pozor se musí dát na fosforečnany, které od 25 mg/l se také srážejí. Železo pak od koncentrace 10 mg/l ruší určení bodu ekvivalence. Vliv fosforečnanů a železa se eliminuje ředěním vzorku. Zákal či barva se eliminují čířením pomocí suspenze hydroxidu hlinitého. Amonné ionty ruší tím, že v zásaditém prostředí při titraci tvoří komplex  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  a indikace selhává. Proto je nutné opět upravit pH roztoku vody před stanovením.

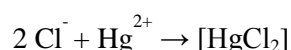
Výpočet chloridů je dán:

$$c_{hm} = \frac{V_c \cdot c_c \cdot f_t \cdot M_r \cdot 1000}{V_A}$$

kde  $c_{hm}$  je hmotnostní koncentrace chloridů ve vzorku [mg/l],  $V_c$  je spotřeba odměrného roztoku  $\text{AgNO}_3$  při titraci [ml],  $c_c$  je přesná koncentrace odměrného roztoku  $\text{AgNO}_3$  [mol/l],  $f_t$  je titrační faktor; 1,  $V_A$  je alikvotní objem vzorku pipetovaný k titraci [ml],  $M_r$  je molární hmotnost chloridových iontů; 35,45 g/mol.

### **Merkurimetrické stanovení chloridů**

Merkurimetrie je typ komplexometrické odměrné analýzy, kde se používá jako titračního činidla roztok dusičnanu rtuťnatého při pH 2,5. Stanovení je založeno na vzniku rozpustného, ale pouze nepatrně disociovaného rtuťnatého komplexu podle reakce:



Bod ekvivalence lze indikovat dvojím způsobem:

- a) směsným indikátorem difenylkarbazonem, který dává s přebytkem rtuťnatých iontů fialově zbarvený komplex,
- b) nitroprussidem sodným, který s ionty  $\text{Hg}^{2+}$  tvoří nerozpustnou sůl. Tato se začne srážet až po ztitrování prakticky veškerých chloridových iontů. Bod ekvivalence je zde indikován vznikem opalescence. Tato technika je méně přesná.

Jako základní látka pro merkurimetrické stanovení se opět používá chlorid sodný o přesné koncentraci.

Indikace difenylkarbazonem: Po pipetaci vzorku vody se přidá 6 kapek směšného indikátoru. Po úpravě pH (kyselinou dusičnou či hydroxidem sodným) se titruje na bílé podložce odměrným roztokem dusičnanu rtuťnatého ze žluté do slabě červenofialové barvy.

Indikace nitroprussidem sodným: Po pipetaci vzorku vody se přidá 20 kapek roztoku nitroprussidu sodného. Titruje se na černé podložce odměrným roztokem  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  do vzniku opalescence (velice slabý zákal; roztok přestane být čirý). Vizualní indikace bodu ekvivalence není příliš dobrá.

Uchovávání vzorků vody lze 1 měsíc bez úpravy teploty.

Metoda je vhodná pro stanovení chloridů ve všech typech vod, bez objemové úpravy je možné provést stanovení chloridů v rozsahu 4-400 mg/l.

Rušivé vlivy jsou shodné jako u argentometrického stanovení.

Výpočet chloridů je dán:

$$c_{\text{hm}} = \frac{V_{\check{c}} \cdot c_{\check{c}} \cdot f_t \cdot M_r \cdot 1000}{V_A}$$

kde  $c_{\text{hm}}$  je hmotnostní koncentrace chloridů ve vzorku [mg/l],  $V_{\check{c}}$  je spotřeba odměrného roztoku  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  při titraci [ml],  $c_{\check{c}}$  je přesná koncentrace odměrného roztoku  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  [mol/l],  $f_t$  je titrační faktor; 2,  $V_A$  je alikvotní objem vzorku pipetovaný k titraci [ml],  $M_r$  je molární hmotnost chloridových iontů; 35,45 g/mol.

### Stanovení chloridů iontově selektivní elektrodou (ISE)

Jednou z moderních analytických metod je stanovení aktivity iontů pomocí iontově selektivních elektrod. **Iontově selektivní elektrody** (dále jen ISE) jsou takové elektrody, jejichž potenciál je v ideálním případě závislý pouze na aktivitě jediného iontu. Elektroda je tvořena elektrochemickou membránou, jejíž potenciál je závislý na aktivitě zkoumaného iontu. Tělo elektrody je plněno roztokem soli ionu, který selektivně ovlivňuje její potenciál. Potenciál ISE elektrody je

v oblasti funkce elektrody lineárně závislý na logaritmu aktivity příslušného iontu a platí pro něj Nernstova rovnice:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a_x,$$

kde  $E$  je potenciál ISE,  $E^0$  je standardní potenciál ISE,  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $T$  je termodynamická teplota,  $n$  je počet elektronů zúčastněných na reakci,  $F$  je Faradayova konstanta,  $a_x$  je aktivita měřeného iontu.

Pro praktické aplikace se místo aktivity používá koncentrace a Nernstovu rovnici lze zjednodušit do vztahu:

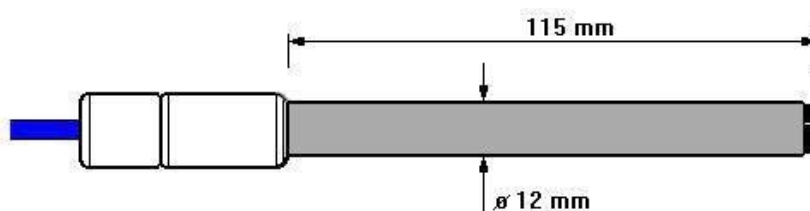
$$E = A + B \cdot \log c_x,$$

kde  $A$  a  $B$  jsou konstanty a  $c_x$  je koncentrace měřeného iontu.

Uchovávání vzorků je možné 1 měsíc bez úpravy teploty.

Použití ISE přináší výhody hlavně pro možnost přímého stanovení koncentrace daného ionu v rozsahu několika řádů, tj. bez nutnosti ředění nebo seřizování přístroje. Další výhodou je, že ISE poskytuje přímo elektrický signál, který je možno dále zpracovat (například výpočetní technikou). Chloridová ISE přináší výhody hlavně pro možnost přímého stanovení koncentrace chloridů v rozmezí 0,1 až 0,00001 mol/dm<sup>3</sup> a je možné ji proto využívat ke stanovení chloridů v pitné vodě i v průmyslových vodách. Nevýhodou je nižší přesnost ve srovnání s titračními metodami.

Chloridová ISE (Obr. 2.11) je z jiných iontů ovlivňována pouze bromidy, jodidy, kyanidy a sulfidy, které ruší stanovení. Černá část elektrody je tvořena anorganickou membránou, která zachycuje chloridové anionty.



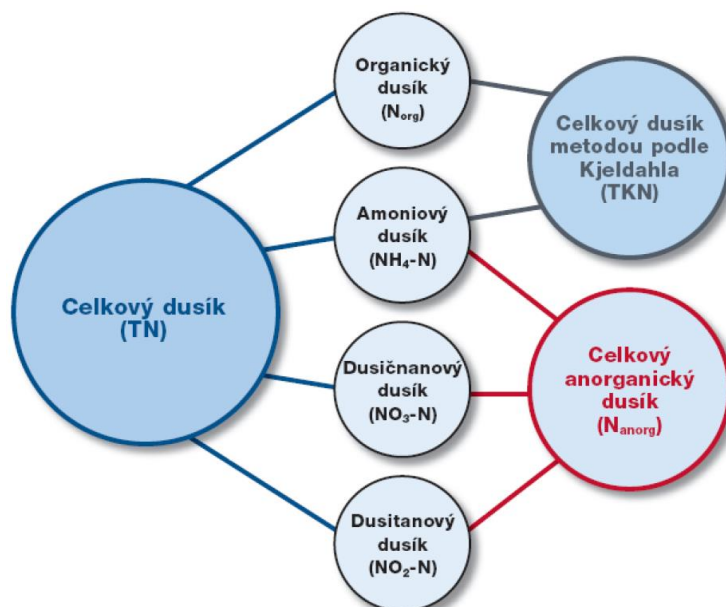
**Obr. 2.11** ISE chloridová elektroda

### Stanovení chloridů izotachforeticky

Chloridy je možné stanovit v pitných vodách, stejně jako sírany a dusičnany izotachforeticky a to kapilární izotachoforézou. Blíže bude o tomto stanovení pojednáno při stanovení síranů ve vodách.

### 2.7.3 Dusík

Obsah **celkového dusíku** je dán součtem všech forem anorganicky vázaného ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ , ...) a organicky vázaného (močovina, aminokyseliny, nukleové kyseliny, aminy, nitro- a nitrozosloučeniny, ...) dusíku (Obr. 2.12).



**Obr. 2.12** Schéma nejčastěji stanovovaných forem dusíku (převzato z Aplikační zprávy HACH LANGE)

Dusík nebývá ve vodním prostředí limitujícím prvkem. Jeho snížená koncentrace koresponduje s vysokým nárůstem fytoplanktonu zejména ve vegetačním období. Maxima koncentrace dusíku jsou zaznamenána na nádržích s vytvořeným vodním květem (eutrofizace vod).

Ve vodě se dusík nachází především ve formě  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ .

#### 2.7.3.1 Dusičnany

**Dusičnany** jsou konečným produktem rozkladu organicky vázaného dusíku. Větší množství dusičnanů se do vody dostává při jejich používání v zemědělství ve formě hnojiv (především minerálních) a ze znečištění prostředí lidskými a zvířecími výkaly. Dalším zdrojem jsou atmosférické srážky a ve vodách probíhající nitrifikace. Množství dusičnanů ve vodách je dáno typem vod:

- povrchové a podzemní vody obsahují jednotky až desítky  $\text{mg/l NO}_3^-$ -N,
- srážkové vody obsahují desetiny až desítky  $\text{mg/l NO}_3^-$ -N,
- norma ČSN 83 0611 určuje pro dospělé a to pitnou vodu **MH 50  $\text{mg/l NO}_3^-$ -N (pro kojence se doporučuje koncentrace maximálně do 15  $\text{mg/l}$ )**.



Dusičnany jsou primárně ve vodě pro člověka málo závadné, sekundárně jako dusitanů mohou být příčinou **dusičnanové methemoglobinaemie**. V povrchových vodách souvisí obsah dusičnanů se stupněm eutrofizace a taktéž patří mezi zvláštní ukazatele chemického složení povrchových vod, podle nichž se povrchové vody řadí do tříd čistoty.

Nejčastěji používanou metodou stanovení dusičnanů ve vodách je spektrofotometrie (v UV, nebo VIS oblasti). Existuje však mnoho dalších metod a žádnou z nich nelze označit jako nejlepší a univerzální. Metody stanovení dusičnanů jsou:

- spektrofotometrie,
- polarografie,
- potenciometrie,
- izotachoforéza,
- iontová chromatografie.

#### **Stanovení dusičnanů a dusičnanového dusíku fotometricky s kyselinou sulfosalicylovou**

Podstatou zkoušky je spektrometrické měření žluté sloučeniny, která vznikla reakcí kyseliny sulfosalicylové (v prostředí salicylanu a kyseliny sírové) s dusičnany a následující alkalizací. Aby se nesrážely vápenaté a hořečnaté soli, tak se s hydroxidem přidává disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA). K odstranění rušivého vlivu dusitanů se přidává azid sodný.

Metoda je použitelná pro pitné (i teplé), surové, vyrobené, povrchové, podzemní, odpadní, balené, minerální a koupací vody a také pro vody čištěné a kotelní a vodné výluhy odpadů.

Možné rušivé vlivy byly zkoušeny u řady látek, které se často vyskytují ve vodách. Podrobné údaje jsou uvedeny v příloze A – normy ČSN ISO 7890-3. Hlavní rušivé složky jsou chloridy, fosforečnany, hořčík a dvojmocný mangan.

#### **Stanovení dusičnanů a dusičnanového dusíku spektrofotometricky v UV oblasti**

Ke stanovení dusičnanů v přírodních vodách lze využít měření absorpce UV záření. Maximum absorpce dusičnanů se nachází v blízkosti 210 nm. S ohledem na rušící složky se však používá širší následná oblast 215–240 nm. Naměřená absorbance ( $A$ ) při stanovení dusičnanů je vždy součtem absorpce dusičnanů ( $A_N$ ) a absorpce pozadí ( $A_P$ ). Absorbance dusičnanů je v rozmezí 215-240 nm silně závislá na vlnové délce. U absorpce pozadí je však tato závislost velice slabá. Je proto výhodné stanovovat dusičnany na základě difference hodnot absorpce naměřených při dvou vlnových délkách v uvedeném rozmezí.

Absorbanci vzorku při  $\lambda = 254$  nm je možno použít k přibližnému stanovení chemické spotřeby kyslíku  $CHSK_{Cr}$ , resp.  $CHSK_{Mn}$  i obsahu organického uhlíku DOC.

$$\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 100 \cdot A_{254} \text{ (mg O}_2\text{/l)}$$

$$\text{CHSK}_{\text{Mn}} = 35 \cdot A_{254} \text{ (mg O}_2\text{/l)}$$

$$\text{DOC} = 40 \cdot A_{254} \text{ (mg C/l)}$$

### **Polarografická metoda stanovení dusičnanů**

Polarografická metoda je založena na redukci dusičnanů ( $\text{NO}_3^-$ ) na rtuťové kapkové elektrodě v slabě kyselém prostředí při katalytickém působení uranylových iontů.

### **Stanovení dusičnanů potenciometricky s použitím iontově – selektivní elektrody (ISE)**

Na stanovení dusičnanů je podle složení matrice a podle předpokládané koncentrace možné využít řadu elektrod.

#### **2.7.3.2 Dusitany**

**Dusitany** se ve vodách vyskytují jako meziprodukt biologických procesů nitrifikace a denitrifikace, v menší míře pak i ze srážek z atmosféry. Koncentrace dusitanů v povrchových i podzemních vodách je zpravidla malá – setiny až desetiny mg/l  $\text{NO}_2^-$ -N. Již setiny mg/l  $\text{NO}_2^-$ -N mohou být toxické pro ryby. Norma [ČSN 83 0602] připouští maximálně 0,1 mg/l  $\text{NO}_2^-$ -N v pitné vodě (vyhláška č. 187/2005 Sb.: **0,5 mg/l**).

Dusitany jsou v pitné vodě zdravotně závadné, protože způsobují methemoglobinaemii. Podobně jako amoniakální dusík patří dusitany mezi významné indikátory fekálního znečištění přírodních vod.

### **Stanovení dusitanů a dusitanového dusíku fotometricky**

Dusitany ve zkoušeném objemu vzorku reagují v přítomnosti kyseliny fosforečné při hodnotě pH 1,9 s 4-aminobenzensulfonamidem za vzniku diazoniové soli. Tato sůl tvoří s dihydrochloridem N-(1-naftyl)-1,2-diaminoethanu (přidávaného spolu s 4-aminobenzensulfonamidem) růžové zbarvení. Absorbance zbarvení se měří při 540 nm.

Metoda je použitelná pro pitné (i teplé), surové, vyrobené, povrchové, podzemní, odpadní, balené, minerální a koupací vody a také pro vody čištěné a vodné výluhy odpadů.

Stanovení ruší významně jen chloramin, chlor, thiosíran, polyfosforečnan sodný a trojmocné železo. Vliv ostatních látek je podrobně znázorněn v tabulce (Vliv některých látek na výsledek) v příloze normy ČSN EN 26777.

### 2.7.3.3 Amoniakální dusík

Amoniakální dusík se ve vodě vyskytuje v hydratovaném stavu ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) nebo ve formě kationtu  $\text{NH}_4^+$ , jejich poměrné zastoupení závisí na pH a teplotě vody. Amoniakální dusík pochází především z rozkladu organických látek a patří mezi zvláštní ukazatele chemického složení vod, podle nichž se povrchové vody řadí do tříd čistoty. Obsah amoniakálního dusíku se liší, jak je patrné.

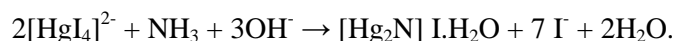
- Čisté povrchové a podzemní vody obsahují maximálně 0,1 mg/l  $\text{NH}_4^+$ -N.
- Pitná voda smí obsahovat maximálně 0,5 mg/l  $\text{NH}_4^+$ -N a 0,01 mg/l  $\text{NH}_3$  (dle Vyhlášky č. 187/2005 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody).
- Dešťové vody mají mg až desítky mg/l  $\text{NH}_4^+$ -N.
- Splaškové odpadní vody obsahují desítky mg/l  $\text{NH}_4^+$ -N.
- Rybníčky a močůvky mají stovky mg/l  $\text{NH}_4^+$ -N.

Amoniakální dusík se stanovuje spektrofotometricky nebo titračně.

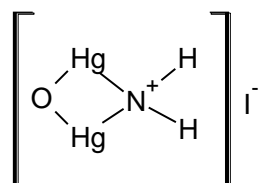
V praxi při stanovení amoniaku se velmi často provádí predestilování amonných iontů vodní parou. Amoniak se jímá do předlohy a pak se provede stanovení Nesslerovým činidlem, popřípadě salicylanovou metodou. Nádobí, perfektní čistoty, které se používá, se musí využívat pouze na stanovení amonných iontů. Odměrné baňky se v praxi několikrát vymývají alkoholickými roztoky z důvodu čistoty a provádí se kontrola přítomnosti amoniaku redestilované, nebo deionizované vody Nesslerovým činidlem. Reakce musí být negativní.

#### Stanovení amoniakálního dusíku s Nesslerovým činidlem absorpční spektrofotometrií

Stanovení je založeno na reakci amoniaku a hydroxidů alkalických kovů s tetrajodortuťnatanem sodným nebo draselným za vzniku jodidu, takzvané **Millonovy báze** (oxidimerkuriaminjodidu).



Jodidu Millonovy báze, který reakcí vzniká, odpovídá strukturní vzorec:



Rtuť zde vystupuje jako substituent vodíku v molekule jodidu amonného. Uvedený jodid je málo rozpustná žlutohnědá sloučenina, která při podmínkách stanovení a při malých koncentracích amoniaku vytváří žlutohnědé koloidní roztoky, jejichž barevnou intenzitu lze stanovovat

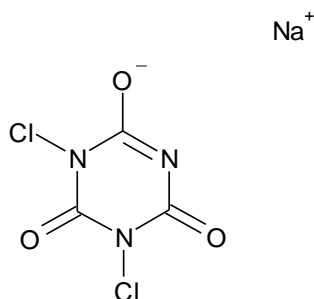
spektrofotometricky. Stanovení se provádí při vlnové délce 425 nm pro nízké koncentrace ve skleněné kyvetě délky 5 cm, pro vyšší koncentrace pak ve skleněné kyvetě délky 2 cm.

Metoda je vhodná pro stanovení amoniaku a amonných iontů ve všech typech vod, při koncentraci amoniakálního dusíku větší než 0,05 mg/l. Bez ředění lze stanovit obsah amoniakálního dusíku do 3 mg/l. Pro přímé stanovení (tj. bez destilace) je metoda vhodná jen pro vody pitné a povrchové.

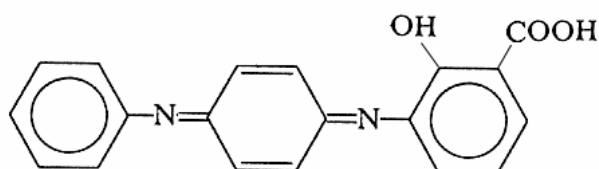
Stanovení ruší velké množství látek. Mezi nejdůležitější patří aminy, chloraminy, aceton, aldehydy a alkoholy. Ruší rovněž všechny organické sloučeniny, jež se barví Nesslerovým činidlem, proto je nutné ze vzorku vydestilovat amoniak a spektrofotometricky jej určit z destilátu.

### **Stanovení amonných iontů metodou absorpční spektrometrie po reakci se salicylanem sodným a chlornanovými ionty**

Stanovení amonných iontů metodou absorpční spektrometrie po reakci se salicylanem sodným a chlornanovými ionty je založeno na reakci amonných iontů  $\text{NH}_4^+$ , respektive amoniaku (na který jsou v silně alkalickém prostředí amonné ionty převedeny) s chlornanovými ionty  $\text{ClO}^-$  za vzniku chloraminu  $\text{NH}_2\text{Cl}$ . Chlornanové ionty se tvoří in situ, tj. přímo v roztoku reagujících látek alkalickou hydrolyzou sodné soli N,N-dichlor-1,3,5-triazin-2,4,6-trionu (dichlorisokyanuratan sodný).



Při pH 12,6 a za přítomnosti nitrosopentakyanoželezitanu sodného  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (nitroprussid sodný) reaguje chloramin se salicylanem sodným. Vzniká strukturně složitá intenzivně modrá sloučenina typu indofenolové modří.



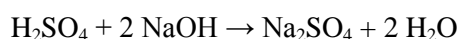
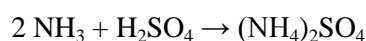
Měří se absorbance žlutého až zelenomodrého roztoku metodou VIS spektrofotometrie při 655 nm. Tato metoda vychází z normy ČSN ISO 7150-1.

Metoda se používá pro vody podzemní, povrchové, mořské s určitými omezeními, pitné, odpadní a také akvarijní, roztoky pro pití, atd.

U řady látek, které se často vyskytují ve vzorcích vody, byl zkoušen možný rušivý vliv na stanovení touto metodou. Podrobné údaje jsou uvedeny v normě ČSN ISO 7150-1 – příloha A. Jediné závažné rušivé vlivy byly zaznamenány u anilinu a aminoethanolu. Podobné vlivy lze očekávat u primárních aminů všeobecně. Tyto látky se však ve vzorcích vody zřídka vyskytují ve značné koncentraci.

### **Neutralizační odměrné stanovení**

Při tomto stanovení se amoniakální dusík oddestiluje z alkalického roztoku a jímá se do známého množství odměrného roztoku kyseliny sírové. Nespotebovaná kyselina se stanoví titrací odměrným roztokem hydroxidu sodného na indikátor methylooranž.



#### **2.7.3.4 Organický dusík**

Metoda stanovení organického dusíku je použitelná pro pitné (i teplé), surové, vyrobené, povrchové, podzemní, odpadní, balené, minerální a koupací vody a také pro vody čištěné a kotelní a vodné výluhy odpadů. Metoda je vhodná ke stanovení organického dusíku v koncentracích od 2,8 mg/l.

Zkoumaný objem vzorku se mineralizuje koncentrovanou kyselinou sírovou v mineralizačním zařízení. Organický dusík se takto převede na amoniakální dusík, který se společně s původně přítomným amoniakálním dusíkem stanoví destilačně. Amoniakální dusík přítomný v původním vzorku se stanoví destilačně a tato hodnota se odečte od amoniakálního dusíku získaného destilací mineralizátu.

#### **2.7.3.5 Kyanidy**

**Kyanidy** se vyskytují ve vodách jako jednoduché, nebo komplexní. Součet obou těchto forem tvoří celkové kyanidy. Stabilita komplexů kyanidů kovů je různá. Nejstabilnější jsou kyanokomplexy  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  iontů a Co. Málo stabilní jsou kyanokomplexy Zn, Cd a Cu. Středně stabilní je kyanokomplex Ni.

Různá stabilita komplexních kyanidů se projevuje i při analytickém stanovení celkových kyanidů. Celkové kyanidy zahrnují jednoduché a komplexně vázané kyanidy včetně organických sloučenin obsahujících skupinu CN, které za podmínek stanovení uvolňují HCN. Velmi stabilní

kyanokomplexy (např. kyanokomplexy Co) a některé organické kyanosloučeniny se nerozkládají kvantitativně.

Veškeré a snadno uvolnitelné kyanidy se stanovují fotometricky. Tato metoda je vhodná pro všechny druhy vod (vody pitné (i teplé), surové, vyrobené, povrchové, podzemní, odpadní, minerální, balené, koupací) a vodné výluhy odpadů) a lze jí stanovit kyanidy nad 0,01 mg/l.

Vzorek se zahřívá s kyselinou sírovou a chloridem hořečnatým. Uvolněný kyanovodík je unášen proudem vzduchu do absorpční nádoby s roztokem hydroxidu sodného. Kyanidové ionty absorbované v roztoku NaOH se stanoví fotometricky. Kyanidové ionty reagují s chlorem z chloraminu T. Vzniká chlorkyan reagující s pyridinem za vzniku dialdehydu kyseliny glutakonové, který kondenzuje s kyselinou barbiturovou za vzniku červenofialového zbarvení vhodného k fotometrii při vlnové délce maximální absorbance, přibližně při 580 nm.

### 2.7.1 Síra

**Síra** bývá ve vodách přítomna jak ve formě anorganických sloučenin, tak i jako organicky vázaná. Jako anorganické sloučeniny se ve vodách vyskytují především sulfidy, sulfan, thiosírany, siřičitany, elementární síra a thiokyanatany. Asi nejdůležitější ve vodách je přítomnost sulfidů a síranů, či sulfanu.

Síra je biogenní prvek a její toxicita závisí na konkrétní sloučenině – některé jsou velmi jedovaté, jiné prakticky netoxické. Informace věnující se toxicitě některých polutantů síry v ovzduší byly již uvedeny v kap. 1.4. Sulfidy ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , eventuálně  $\text{NH}_4\text{HS}$ ) mají silně alkalickou reakci a působí tedy žíravě jako hydroxidy. Působením kyselin uvolňují  $\text{H}_2\text{S}$ . Smrt nastává požitím několika gramů, což je závislé na zdraví člověka, jeho kondici, apod. Sírná játra (směs polysulfidů,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) mají účinky stejné jako u sulfidů.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$  a  $\text{MgSO}_4$  mají spíše projímavý účinek. U jiných síranů se projevuje toxicita kationu. Alkalické siřičitany nevedou ke smrti ani při požití více než 100 g. Kyselinami se z nich ovšem uvolňuje  $\text{SO}_2$ .

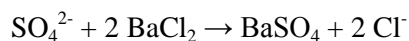
#### 2.7.1.1 Stanovení síranů

**Sírany** jsou spolu s hydrogenuhličitanu a chloridy hlavní anionty přírodních vod. V prostých podzemních a povrchových vodách je koncentrace obvykle do několika stovek mg/l. Velmi bohaté na sírany jsou minerální vody, například Šarátice, která obsahuje až 1700 mg/l. Sírany způsobují korozi, hlavně u betonových konstrukcí. Nejčastěji se sírany stanovují **gravimetricky**.

#### Gravimetrické stanovení síranů

Metoda je založena na kvantitativním vážení vysrážených síranových iontů pomocí chloridu barnatého ve formě velmi málo rozpustného síranu barnatého vysušeného při 105 °C. Vliv uhličitánů a

hydrogenuhličitanů se potlačuje přidáním HCl, která způsobí vznik CO<sub>2</sub>, který se vypudí z roztoku jeho povařením. Hodnota pH, aby byl roztok kyselý, se kontroluje na indikátor methylooranž, který v kyselém prostředí má silně červenou barvu. Při 850 °C se vyžihá poté síran barnatý, který se váží.



Sírany dle vyhlášky č. 187/2005 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, by neměly ve vodách překročit hodnotu **250 mg/l MH (mezní hodnota)**.

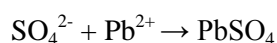
Metodu lze použít k analýze všech typů vod a vodných výluhů.

Gravimetrické stanovení síranů ruší chromany nad 10 mg, fosforečnany nad 10 mg, dusičnany nad 100 mg, křemičitany nad 2,5 mg, vápník nad 100 mg a Fe<sup>3+</sup> od 50 mg výše ve zkoušeném objemu. Vzorek by neměl obsahovat velké množství organických látek a to nad CHSK<sub>Mn</sub> = 30 mg/l a výše.

Vzorky se přechovávají cca při 2-5 °C v lednici. Vzorky poté vydrží asi 1 týden. Jedná se o přechovávání bez chemické konzervace.

### **Titrační stanovení síranů**

Sírany se velmi často stanovují titračně. Jedná se o titraci roztokem dusičnanu olovnatého, kdy vzniká sraženina síranu olovnatého. Jako indikátor se používá roztok dithizonu, kdy se mění zbarvení ze zelené do fialově-červené. Přídavek ethanolu, či acetonu pak může ovlivnit výrazně rozpustnost této sraženiny. Vhodné je stanovovat sírany touto metodou v koncentraci vyšší než **50 mg/l**. Stanovení je založeno na reakci:



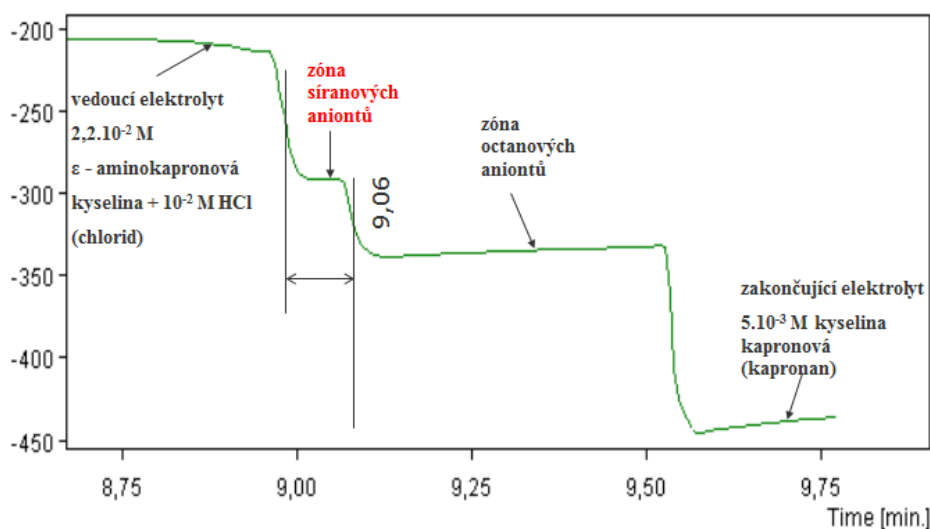
Metodu lze použít k analýze všech typů vod a vodných výluhů.

Stanovení ruší kationty, jež pozitivně reagují s indikátorem dithizonem. Určitou výjimku pak tvoří alkalické kovy a také amonné ionty. Z roztoku je nutné tyto kationty odstranit iontovou výměnou.

### **Stanovení síranů kapilární izotachoforézou**

**Izotachoforéza** je separační metoda, kdy se mohou rozdělovat buď jen anionty, nebo kationty. Vzorek se vnáší mezi vedoucí elektrolyt (leading), jehož anionty (kationty) mají vyšší pohyblivost a koncový elektrolyt (terminator), jehož anionty (kationty) mají nižší pohyblivost než kterýkoliv anion vzorku. Po připojení stejnosměrného napětí se udržuje konstantní proud řádově 10<sup>2</sup> μA a vzorek se začne dělit podle pohyblivostí svých složek. Pohyblivější anionty se dostávají dopředu a méně pohyblivé se opoždějí. Po čase se ustaví rovnováha. Jednotlivé anionty jsou za sebou seřazeny do zón

podle klesající pohyblivosti iontů. Ve stacionárním stavu se jednotlivé zóny pohybují stálou a všechny stejnou rychlostí těsně za sebou (tzv. isotacho). Koncentrace iontů uvnitř zóny je konstantní. Obsahuje-li vzorek více určitých aniontů, vytvoří širší zónu. Na Obr. 2.13 lze vidět izotachoforegram vzorku vody se zónami síranových a octanových aniontů, včetně složení vedoucího a koncového elektrolytu. Výška zóny pak udává kvantitu a poloha zóny jednotlivé ionty.



**Obr. 2.13** Izotachoforegram vzorku vody se zónami síranových a octanových aniontů

### 2.7.1.2 Stanovení siřičitanů

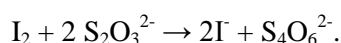
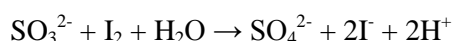
**Siřičitany** se vyskytují hlavně ve vodách odpadních, z výroby celulózy, zpracování uhlí a podobně. Ve vodách přírodních většinou nebývají tyto anionty přítomny. Velmi často se v přítomnosti rozpuštěného kyslíku a při výskytu těžkých kovů, kdy tyto kovy působí katalyticky, oxidují siřičitany na sírany. Z toho plyne nutnost je stanovit ve vodách co nejrychleji. V opačném případě je vhodné zajistit rychlou konzervaci vzorku pomocí roztoků hydroxidů a glycerolu.

#### Gravimetrické stanovení siřičitanů

Siřičitany je možné stanovit gravimetricky po jejich převedení na sírany, kdy následuje srážení přes chlorid barnatý, jak bylo popsáno v předešlé kapitole.

#### Jodometrické stanovení siřičitanů

V kyselém prostředí po reakci siřičitanů se redukuje jód na jodid. Nezreagovaný jód se poté stanoví na thiosíran sodný přes indikátor škrobový maz. Probíhají tyto reakce:



Použití metody je při koncentracích nad 1 mg/l.



Stanovení ruší sulfan, dusitany, železo, či organické látky.

### **Spektrofotometrické stanovení siřičitanů**

Některé metody byly již popsány v kapitole 1.4. Jedná se o zachycení siřičitanů v roztoku tetrachlorortuťnatanu sodného po přidavku kyseliny fosforečné, kdy dojde k absorpci. Vybarvení roztoku, kdy vzniká pak  $\text{SO}_2$ , se provádí pomocí fuchsínu s formaldehydem a vzniká modrofialové zbarvení.

Použití metody je při koncentracích v rozmezí 0,02-0,1 mg/l.

Stanovení ruší především sulfan.

#### **2.7.1.3 Stanovení sulfanu a sulfidů**

Pokud je přítomen **sulfan**, či **sulfidy** ve vodách, je to dáno redukčními procesy v takzvaných zvodnělých vrstvách, kdy není dostatek rozpuštěného kyslíku ve vodách a dochází k anaerobním rozkladům řady přítomných organických látek. Právě vznikající sulfan působí výrazně negativně na vodní organismy a ryby. Jsou rozlišovány tři typy sulfidů. **Celkové sulfidy**, což jsou sulfidy rozpuštěné a sulfidy kovů v nerozpuštěné formě. Dále pak **rozpuštěné sulfidy**, které zůstanou v roztoku po oddělení látek nerozpuštěných díky procesu flokulace, či sedimentace. Poslední formou sulfidů je **nedisociovaný sulfan**. Často se stanoví jeho obsah výpočtem. K tomu je nutné znát i hodnotu pH a disociační konstantu sulfanu.

Stanovení rozpuštěných sulfidů je možné pomocí spektrofotometrického stanovení s methylenovou modří při 665 nm a celkové sulfidy a volný sulfan se stanoví například jodometricky, nebo potenciometricky s využitím iontově selektivní sulfidové elektrody, což je možné jak pro zakalené, tak i pro zabarvené roztoky. Jednotlivé metody byly již dříve zmíněny a jsou popsány v kapitole 1.4.

#### **2.7.2 Fluoridy**

Fluoridy se vyskytují ve všech přírodních a užitkových vodách a jejich koncentrace bývá obvykle nižší než 1 mg/l. Avšak průmyslové odpadní vody mohou obsahovat fluoridy i ve vyšších koncentracích. Fluor může být obsažen ve vodách v různých formách, rozpuštěných i nerozpuštěných. Jde jednak o volný jednoduchý ion  $\text{F}^-$ , fluorokřemičitany a komplexní formy zejména s hliníkem (fluorohlinítany). Tyto různé formy mají také různé chemické a biologické vlastnosti. Jednoduché fluoridy se stanoví iontově selektivní elektrodou nebo fotometricky se zirkonalizarinem. Celkové anorganické fluoridy se stanovují po rozkladu vzorku vody. Fluoridy se dají také stanovit izotachoforeticky a iontovou chromatografií (viz kapitola 2.7.4).

### **Stanovení fluoridů potenciometricky pomocí ISE**

Metoda je použitelná pro stanovení fluoridů v pitných (i teplých), surových, vyrobených, povrchových, podzemních, odpadních, minerálních, balených, čištěných a koupacích vodách a vodných výluzích odpadů. Pracovní rozsah je od 0,15 mg/l F<sup>-</sup>.

Přijde-li fluoridová iontově selektivní elektroda - Obr. 2.14 - (je tvořena krystalem LaF<sub>3</sub>) do styku s fluoridovými ionty ve vodném roztoku, vznikne potenciálový rozdíl mezi měrnou a srovnávací elektrodou. Potenciálový rozdíl je podle Nernstovy rovnice úměrný aktivitě fluoridových iontů. Potenciálový rozdíl je ovlivněn teplotou a iontovou silou roztoku. Proto musí být tyto parametry shodné při kalibraci i měření a musí být udržovány během postupu měření konstantní. Aktivita fluoridových iontů závisí také na hodnotě pH. Nejvhodnější pro stanovení obsahu fluoridů ISE jsou hodnoty pH 5 až 7. K udržování stálé hodnoty pH a aktivitního koeficientu se používají zvláštní tlumivé roztoky. Při splnění výše uvedených předpokladů se tato metoda již nevztahuje na aktivity, ale na koncentrace fluoridového iontu.



**Obr. 2.14** ISE fluoridová elektroda

Při práci s fluoridovou iontově selektivní elektrodou je v koncentračním rozmezí od 0,15 mg/l do 2000 mg/l vztah mezi potenciálem a logaritmem numerické hodnoty aktivity fluoridového iontu lineární.

Žádné rušivé vlivy stanovení nejsou uvedeny.

### **Fotometrické stanovení fluoridů**

Tato metoda se používá pro povrchové a pitné vody a její použití je při koncentracích v rozmezí 0,05-2,5 mg/l.

Fluoridy se dají stanovit fotometricky po reakci s alizarinem zirkoničitým, kdy jsou vytvářeny velmi pevné komplexy se Zr<sup>IV</sup> ve složení [ZrF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. Takto vybarvený komplex je více stabilní než červený komplex s alizarinem S. Jsou-li přítomny fluoridy, pak se intenzita zbarvení alizarinu zirkoničitého sníží. Právě pokles intenzity zbarvení je indikací koncentrace fluoridů, kdy se měří absorbance při 520-550 nm.

Stanovení ruší volný chlor, ten negativně působí na barevný komplex tím, že ho rozruší, proto je vhodné přidat roztok arzenitanu sodného.

### 2.7.3 Fosfor

**Fosfor** se do vod dostává jak z přírodních, tak antropogenních zdrojů. Přírodním zdrojem fosforu ve vodách je rozpouštění a vyluhování některých minerálů a zvětralých hornin (apatit).

Antropogenním zdrojem anorganického fosforu je především hnojení fosforečnanovými hnojivy a používání pracích prostředků s obsahem fosforečnanů. Dalším zdrojem jsou polyfosforečnany používané v čistících a odmašťovacích prostředcích a jako protikorozní a protiinkrustační přísady.

Ve vodách se fosfor vyskytuje v organických nebo anorganických sloučeninách. Anorganické formy jsou **ortofosforečnany** a **polyfosforečnany**, přičemž nejčastější formou výskytu jsou ortofosforečnany. Fosforečnanové ionty se lehko váží na železo, hliník a vápník, se kterými vytváří jednoduché soli, nebo komplexy, jejichž rozpustnost se mění v závislosti na pH a nasycení vody kyslíkem.

Mezi formy organicky vázaného rozpuštěného fosforu patří například fosfáty hexos, fosfolipidy, fosfoproteiny, koenzymy ADP (adenosindifosfát) a ATP (adenosintrifosfát), nukleové kyseliny nebo organofosforové pesticidy. Nerozpuštěný organický fosfor je obsažen v organismech a jejich zbytcích ve volné vodě a v sedimentech. Extracelulární enzymy bakterií a řas dokáží hydrolyzovat tento organicky vázaný fosfor do formy fosforečnanů.

#### **Stanovení fosforu a fosforečnanů fotometricky**

Podle tohoto postupu se stanoví celkový fosfor po oxidaci peroxidisíranem. Metoda je vhodná pro všechny druhy vod (pitné (i teplé), surové, vyrobené, upravené, povrchové, podzemní, odpadní, minerální, balené, koupací, čištěné a kotelní) a vodné výluhy odpadů. Bez ředění lze ve vzorcích stanovit koncentrace fosforu v rozmezí 0,03 mg/l až 20 mg/l.

Fosforečnanové ionty reagují v kyselém roztoku v přítomnosti molybdenanu a antimonu za vzniku antimon – fosfomolybdenanového komplexu. Redukcí komplexu kyselinou askorbovou vzniká intenzivně zbarvený komplex molybdenové modře. Koncentrace přítomných orthofosforečnanů se stanoví po změření absorbance tohoto komplexu v rozmezí vlnových délek 310 až 430 nm. Četné sloučeniny s organicky vázaným fosforem lze převést na orthofosforečnany mineralizací peroxidisíranem.

### 2.7.4 Anorganické anionty

Ve vodách se dá stanovit řada **anorganických aniontů**, například dusičnany, dusitany, fosforečnany, sírany, siřičitany, sulfidy, chloridy, fluoridy, jodidy a bromidy, uhličitany, hydrogenuhličitany, kyanidy a podobně. Záleží na tom, které anionty jsou ve vodách sledovány. To je

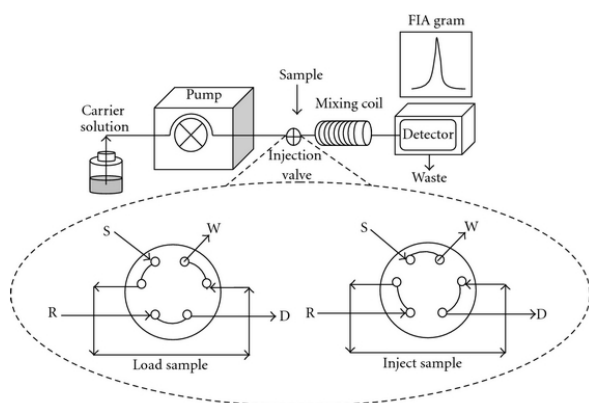
závislé na typu vody, u které se analýza provádí. Vedle anorganických aniontů se stanovují i kationty, na které jsou tyto anionty vázány.

Stanovení anorganických aniontů může být provedeno:

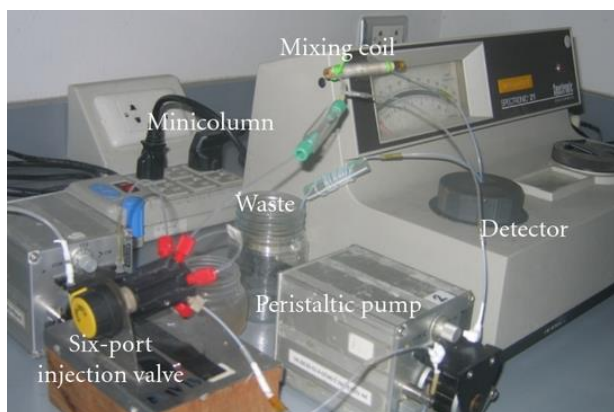
a) **vlastním stanovením anorganických aniontů**. Takto se dají stanovit například dusičnany a fosforečnany (eutrofizace vod stojatých), dále viz kapitola 2.7.3.

b) Analýza běžných aniontů ve vodách se provádí celou řadou **instrumentálních metod** a to pro koncentrace iontů v mg/l lze bez tzv. prekoncentrace. K tomuto účelu je možné použít metodu **UV-VIS spektrometrie (fotometrie)**. Většina aniontů však neabsorbuje v UV-VIS oblasti, výjimkou jsou jen anionty  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Ale pomocí celé řady specifických reakcí lze dosáhnout toho, že deriváty jednotlivých látek budou v UV-VIS oblasti již absorbovat.

c) Další metodou stanovení anorganických aniontů je využití **metody kontinuálního toku - FIA (flow-injection-analysis)** – viz Obr. 2.15 a Obr. 2.16.



**Obr. 2.15** FIA systém – schéma



**Obr. 2.16** Fotografie FIA systému

d) Významnou metodou stanovení anorganických aniontů je **iontová chromatografie** pro stanovení více iontů současně v jednom vzorku. Kolona slouží jako měnič iontů. Jedná se o běžný HPLC systém a používá se vodivostní detekce bez potlačení a s potlačením vodivosti. Tato metoda je velmi vhodná pro stanovení nejen anorganických, ale i organických iontů a to jak kationtů, tak aniontů, v různých vzorcích vod (pitné, povrchové, odpadní, podzemní, dokonce i pro některé průmyslové odpadní vody a to chladicí či napájecí vody. Jedná se o poměrně rychlou metodu, velmi efektivní, navíc ke stanovení těchto iontů není nutné používat nebezpečné chemikálie. Všechny aplikace metody HPLC (vysoce účinná kapalinová chromatografie) pro separaci iontů bývají označovány jako iontová chromatografie či chromatografie iontů. Pokud se nemění během analýzy složení mobilní fáze, hovoří se o **izokratické eluci**, v opačném případě se jedná o **gradientovou eluci**, kdy se zařadí několik zásobníků na mobilní fázi za sebou.

e) Další možností stanovení anorganických aniontů je pomocí **iontově selektivních elektrod (ISE elektrody)**. Takto se stanovují například fluoridy, kdy iontově selektivní elektroda, respektive membrána, je tvořená monokrystalem  $\text{LaF}_3$  s příměsí  $\text{EuF}_2$ . Kalibrační roztoky a měřené vzorky by měly mít srovnatelnou iontovou sílu a stejnou hodnotu pH. Další metody stanovení fluoridů jsou uvedeny v kapitole 2.7.2. Chloridy se také stanovují pomocí ISE, ale stanovení ruší například sulfidy, jodidy, bromidy. Další stanovení chloridů je uvedeno v kapitole 2.7.2.2. Většina ISE elektrod má omezenou selektivitu a celou řadu rušících iontů.

f) Některé anionty je možné stanovit i **gravimetricky srážením** a to jsou například sírany (srážení pomocí chloridu barnatého), více viz kapitola 2.7.1.1, siřičitany (viz kapitola 2.7.1.2), chloridy, bromidy, jodidy, kyanidy – více viz kapitola 2.7.2.2, kdy se sráží přes dusičnan stříbrný.

g) Poměrně přesnou technikou stanovení některých anorganických aniontů je metoda **potenciometrie** (stanovení například dusičnanů), nebo

h) **konduktometrie** (stanovení síranů). Při konduktometrické titraci se sírany ve vodách titrují pomocí roztoku chloridu barnatého a po každém přidavku se zaznamená vodivost roztoku v mS, či  $\mu\text{S}$ . Po sestrojení konduktometrické křivky (V tvar), což je závislost vodivosti na objemu přidávaného chloridu barnatého v mililitrech, se obě větve křivek proloží přímkou a průsečík těchto přímek pak dává bod ekvivalence. Po přepočtu se následně určí množství síranů ve vzorku.

i) Rovněž velmi používaná metoda je metoda **kapilární elektroforézy**, nebo **izotachoforézy** (obě uspořádání, viz Obr. 2.17 a schéma ITP, viz Obr. 2.18). Izotachoforéza byla popsána blíže v kapitole 2.7.1.1 při stanovení obsahu síranů ve vodách.

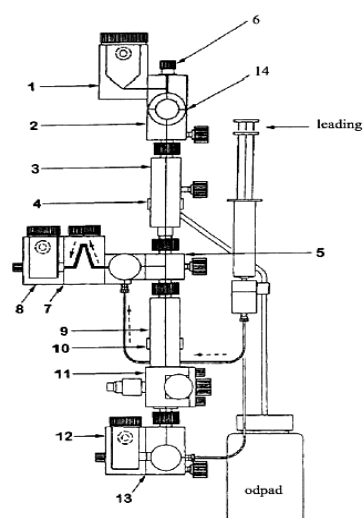
Uvedený ITP analyzátor nové konstrukce EA 303 A je plně automatizovaný. Dvojkolonová separační jednotka s bezkontaktními vodivostními detektory je vybavena integrovaným systémem pro čerpání elektrolytů. Přístroj pracuje s autosamplerem pro až 99 vzorků. Předseparační i analytická jednotka mají kapiláry z FEP s vnitřním průměrem 0,8 mm, resp. 0,3 mm, analytická může být osazena křemennou kapilárou - autosampler: Spark Marathon nebo Triathlon. Objem vzorků je 20  $\mu\text{l}$  (standard).

Například dusičnany je možné stanovit potenciometricky, ISE elektrodou, iontovou chromatografií (ukázka iontového chromatografu ICS – Dionex 1000 je uvedena na Obr. 2.20), fotometrií či spektrofotometrií v UV oblasti (210-230 nm), kapilární elektroforézou, nebo izotachoforézou. Další stanovení bylo již zmíněno v kapitolách 1.5, 2.7.3.1 a 2.7.3.2.

Na Obr. 2.19 je ukázka stanovení aniontů (fluoridy, chloridy, dusitany, bromidy, dusičnany, sírany, fosforečnany) metodou iontové chromatografie na iontovém chromatografu Dionex: 5000. Dají se takto stanovit i uhličitany.

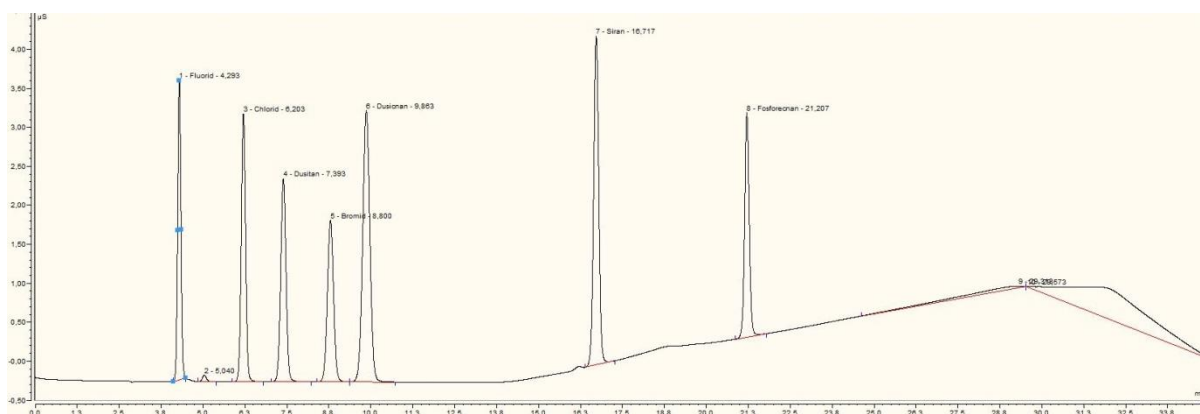


**Obr. 2.17** EA 303 A automatizovaný ITP analyzátor nové konstrukce



1 - nádobka s koncovým elektrolytem, 2 - blok nástřiku, 3 - předseparační kolona, 4 - detektor, 5 - rozdělovací blok, 6 - injektování vzorku, 7 - polopropustná membrána, 8 - nádobka s vedoucím elektrolytem, 9 - analytická kolona, 10 - detektor, 11 - UV detektor, 12 - nádobka s vedoucím elektrolytem, 13 - polopropustná membrána, 14 - dávkování koncového elektrolytu nebo vzorku dávkovacím kohoutem.

**Obr. 2.18** Schéma ITP analyzátoru



**Obr. 2.19** Ukázka stanovení aniontů (fluoridy, chloridy, dusitany, bromidy, dusičnany, sírany, fosforečnany) metodou iontové chromatografie na iontovém chromatografu Dionex: 5000, čerpadlo – gradientové (gradientová eluce), eluent generátor - capillary EGC-KOH, kolona - IonPac<sup>®</sup>, S19, kapilára rozměrů 0,4×250 mm, detektor DC vodivostní, supresor - anion capillary electrolytic suppressor, ACES<sup>™</sup> 300 ASRS<sup>®</sup> 300, autosampler AS, chromatografický software Chromeleon



**Obr. 2.20** Iontový chromatograf ICS – Dionex 1000

Stanovení uhličitanů, nebo hydrogenuhličitanů je popsáno také v kapitole 2.5.4. a stanovení fosforečnanů v kapitole 2.7.3. Většinu aniontů je možné stanovit více metodami.



### **Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)**

Rozpuštěný kyslík, stanovení chloru, chloridů, dusíku, sloučenin dusíku, síry, sloučenin síry, fosforu, stanovení dalších anorganických aniontů, izotachoforéza



### **Otázky k probranému učivu**

- Otázka 2.19 Jakými metodami se stanovuje rozpuštěný kyslík?
- Otázka 2.20 Popište argentometrické stanovení chloridů.
- Otázka 2.21 Jaký je princip stanovení amoniakálního dusíku Nesslerovým činidlem?
- Otázka 2.22 Popište gravimetrické stanovení síry.
- Otázka 2.23 Které ionty se ve vodách dělí izotachoforeticky?

## 2.8 Stanovení organických látek

Mezi skupinová stanovení organických látek ve vodách patří stanovení chemické spotřeby kyslíku, biochemické spotřeby kyslíku, obsah celkového organického uhlíku. Tato stanovení již byla probrána v předchozích kapitolách. Tato kapitola se tedy bude zabývat stanovením NEL, EL, AOX a PAL.

### 2.8.1 Extrahovatelné látky (EL), nepolární extrahovatelné látky (NEL)

Stanovení parametru **NEL** je dnes častým ukazatelem, který se používá pro posouzení znečištění vzorků životního prostředí a pro sledování jakosti povrchových, odpadních a pitných vod.

Jedná se o skupinové stanovení látek, které se izolují ze vzorku extrakcí vhodným extrakčním činidlem, jež se volí podle použité metody. Extrakt získaný tímto způsobem obsahuje nejen polární extrahovatelné látky (lipidy, sacharidy, rostlinné oleje, tenzidy, huminové látky, atd.), ale i látky nepolárního charakteru. Stanovením NEL se prokazuje pouze přítomnost extrahovaných látek nepolárního charakteru, zejména látek ropného původu. Tuto skupinu tvoří široké spektrum látek od benzinů, přes petroleje, motorovou naftu, topné a mazací oleje, obráběcí a konzervační prostředky a plastická či viskózní maziva.

Pokud se analyzuje původní extrakt, stanoví se **EL**, pokud se polární látky odstraní na vhodném sorbentu, zůstanou v sorbentu pouze **NEL**.

#### **Stanovení extrahovatelných látek metodou infračervené spektrometrie**

Metoda stanovení extrahovatelných látek metodou infračervené spektrometrie se používá pro stanovení řady organických látek, zejména alifatických uhlovodíků. Neumožňuje rozlišit látky přírodního původu od znečištění ropnými látkami. Pro přesnou identifikaci by bylo nutné provést doplňující chromatografickou analýzu.

Metoda je vhodná pro stanovení EL od 0,05 mg/l (při extrakci 2 litrů vzorku vody) ve vodných vzorcích (vody pitné (i teplé), surové, vyrobené, povrchové, podzemní, odpadní, minerální, balené, koupací a kotelní) a vodných výluzích odpadů. Extrakty EL s obsahem vyšším než odpovídá nejvyššímu kalibračnímu bodu, se ředí ve vhodném poměru tetrachlorethylenem.

Organické látky se po okyselení vodného vzorku extrahují tetrachlorethylenem a následně se analyzují v infračervené oblasti spektra.



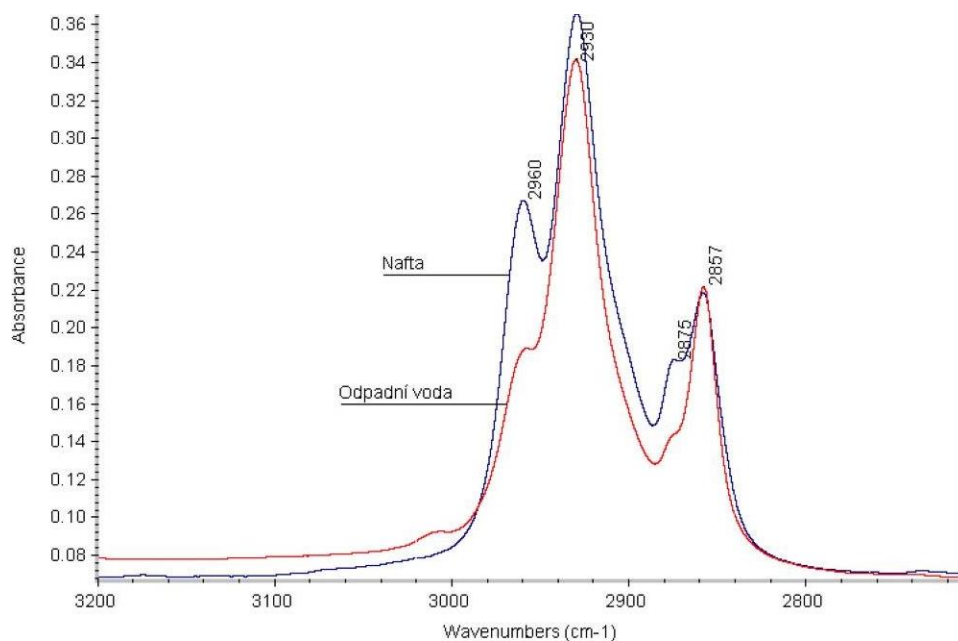
## Stanovení nepolárních extrahovatelných látek metodou infračervené spektrometrie

Nepolární extrahovatelné látky jsou v této metodice definovány jako hmotnostní koncentrace organických látek, které je možno z vodných vzorků extrahovat do tetrachlorethylenu a po odstranění polárních látek spektrometricky stanovit v infračervené oblasti spektra.

Metoda stanovení nepolárních extrahovatelných látek metodou infračervené spektrometrie je použitelná pro stanovení řady organických látek, zejména alifatických uhlovodíků. Neumožňuje rozlišit látky přírodního původu od znečištění ropnými látkami. Pro přesnou identifikaci by bylo nutné provést doplňující chromatografickou analýzu.

Metoda je vhodná pro stanovení NEL od 0,05 mg/l (při extrakci 2 litrů vzorku vody) ve vodných vzorcích (vody pitné (i teplé), surové, vyrobené, povrchové, podzemní, odpadní, balené, minerální, koupací a kotelní) a vodných vyluzích odpadů, jak již bylo řečeno v předcházejícím textu.

Principem metody je, že se organické látky po okyselení vodného vzorku extrahují tetrachlorethylenem (PCE) a po odstranění polárních látek adsorpcí na silikagelu se analyzují v infračervené oblasti spektra. Ukázka IČ spektra NEL je na Obr. 2.21.



**Obr. 2.21** IČ spektrum NEL

## **Stanovení uhlovodíků C10 až C40 plynovou chromatografií (GC/FID)**

Stanovení uhlovodíků C10 – C40 plynovou chromatografií po jejich extrakci rozpouštědlem (tetrachlorethylen; Cl-F-Butan), se podrobně zabývá norma ČSN EN ISO 9377-2. V ní jsou NEL definovány jako suma koncentrací sloučenin extrahovatelných uhlovodíkovým rozpouštědlem bodu varu v rozsahu 36 – 69 °C, které se neadsorbují na florisilu, které lze stanovit plynovou chromatografií a jejichž retenční časy odpovídají retenčním časům n-dekanu (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) až n-tetrakontanu (C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>).

Principem je extrakce vzorku vody extrakčním činidlem, odstranění polárních látek čištěním na florisilu a následně pak analýzy vyčištěného podílu s plamenoionizačním detektorem. Poté se změří celková plocha mezi n-dekanem a n-tetrakontanem. Pomocí standardu, který je tvořen dvěma přesně definovanými minerálními oleji se vyhodnotí koncentrace minerálních olejů a spočítá se koncentrace NEL. Jako jeden ze standardů může být použita motorová nafta bez aditiv, která by měla poskytovat rozlišné pásy. Druhým standardem by měl být minerální olej (například mazivo bez aditiv s rozsahem bodu varu 325 °C – 460 °C) s bodem varu vyšším než motorová nafta a jeho chromatogram by měl poskytovat nerozlišené signály.

Metoda plynové chromatografie umožňuje stanovení NEL v koncentracích nad 0,1 mg/l a je vhodná pro všechny druhy užitkových, přírodních a odpadních vod. Jediným rušivým elementem mohou být látky s nízkou polaritou (halogenované uhlovodíky) a vysoké koncentrace polárních sloučenin. Vysoká koncentrace polárních látek, například živočišné a rostlinné tuky a oleje, může přesáhnout adsorpční kapacitu florisilu a je tedy nejvýraznějším rušivým vlivem.

### **2.8.2 AOX**

**Skupinové parametry organicky vázaných halogenů (AOX, EOX, POX)** patří k velmi sledovaným ukazatelům při analýze vzorků životního prostředí.

Jedná se o širokou skupinu látek označovaných také zkratkou AOX (Adsorbable Organically Bound Halogens). Tyto látky jsou stanovovány danou evropskou standardní metodou. Parametr AOX je určen ke stanovení množství halogenovaných organických látek ve vodě. Je do něj zahrnutá rozsáhlá skupina látek, které mohou být adsorbovány z vody na aktivní uhlí. Jako příklady lze uvést jednoduché těkavé látky (chloroform), chlorfenoly, chlorbenzeny i komplexní organické molekuly, jako jsou dioxiny a furany (PCDD, PCDF) s nejrůznějšími toxickými vlastnostmi. Některé látky této skupiny mohou výjimečně vznikat i v přírodě, jinak se ale jedná o látky vznikající lidskou činností. Nejvíce AOX tvoří látky s obsahem chloru, ale vyskytují se také AOX s atomy bromu či jodu.

Hlavním celosvětovým zdrojem látek skupiny AOX je průmysl věnující se zpracování papíru a celulózy. V těchto odvětvích se často využívá chloru (nebo jiných chemikálií obsahujících atomy chloru) k bělení vláken, a tím k získávání bílého papíru. Během tohoto procesu mohou některé

chlorované látky (nebo chlor) reagovat s organickou hmotou. Tímto způsobem vznikají nežádoucí emise AOX. Takto vzniklé látky pak mohou být vypouštěny jako zástupci skupiny AOX s vyčištěnými odpadními vodami do životního prostředí. V zemích EU bylo od bělení pomocí chloru upuštěno a byly zavedeny ekologičtější bělicí technologie. Takto se podařilo snížit množství AOX a vysoce chlorovaných sloučenin v řekách a vodních plochách. Množství AOX látek v životním prostředí také zvyšují procesy chlorování, chemický, textilní a tiskařský průmysl a povrchová úprava kovů.

V případech, kdy se tyto látky obsahující chlor, brom nebo jod, dostanou do životního prostředí, mohou ohrozit zdraví a život některých druhů, a tím i celé ekosystémy. Některé AOX jsou vysoce toxické pro ryby a ostatní vodní organismy. AOX látky jsou převážně lipofilní, kumulují se v organismu a jsou obtížně degradovatelné. Mezní hodnota AOX pro vodárenské toky je 0,025 mg/l a pro ostatní povrchové toky 0,05 mg/l.

Různé **separační postupy organických halogenovaných látek** z vody (nebo ze zemin, sedimentů, odpadů a kalů) umožnily vznik těmto parametrům:

- **AOX** - organicky vázané halogeny adsorbovatelné na aktivní uhlí,
- **EOX** - organicky vázané halogeny extrahovatelné hexanem (popřípadě petroléterem, acetonem),
- **POX** - těkavé organicky vázané halogeny uvolnitelné z vody (případně suspenze) při 60 °C,
- **VOX** - těkavé organicky vázané halogeny uvolnitelné z vody při 95 °C a sorbované na Tenax,
- **TX** - veškeré, tj. organicky i anorganicky vázané halogeny.

V symbolech AOX, EOX a POX značí X halogeny a to chlór, bróm případně jód.

Analyzátor AOX-200 (analyzátor organicky vázaných halogenů) je uveden na Obr. 2.22.

AOX-200 je určen pro analýzu AOX látek. Metoda je založena na oxidativní pyrolýze v trubici z křemenného skla a mikroculometrické titraci. Pec má vertikální uspořádání a je použitelná do teplot 1100 °C. Titrace je prováděna coulometricky na stříbrné elektrodě. Detekce se provádí potenciometrickou titrační kontrolou. Měřicí rozsah tohoto přístroje je 0,1-50 µg (Cl). Reprodukovatelnost měření je menší než 3 % při 10 µg Cl. Čas analýzy je obvykle 8-10 minut. Jako pracovní plyn při stanovení AOX látek je využito O<sub>2</sub> (99,9%), nebo syntetický, či přečištěný stlačený vzduch.



**Obr. 2.22** Přístroj na stanovení AOX

Přístroj pracuje na principu oxidační mikroculometrie. Dochází ke spalování organických halogenovaných látek v proudu kyslíku při teplotě okolo 1000 °C na halogenvodíky, jež jsou poté stanoveny pomocí mikroculometrické titrace. Díky indikační elektrodě je v titračním elektrolytu nastavena definovaná koncentrace stříbrných iontů, která odpovídá potenciálu indikační elektrody. Jakmile jsou do titrační cely přiváděny halogenvodíky (kromě HF), změní se nastavený potenciál, jelikož stříbrné ionty ( $\text{Ag}^+$ ) reagují s  $\text{X}^-$  za vzniku nerozpustných halogenidů  $\text{AgX}$ . Následně je stříbrnou generační elektrodou mikroculometru generována koncentrace  $\text{Ag}^+$  kationtů, která odpovídá úbytku stříbrných iontů a potenciál indikační elektrody se nastaví opět automaticky na indikační elektrodu. Tento přístroj v základu umožňuje stanovení AOX a TX, s přídatnými moduly i stanovení EOX či POX.

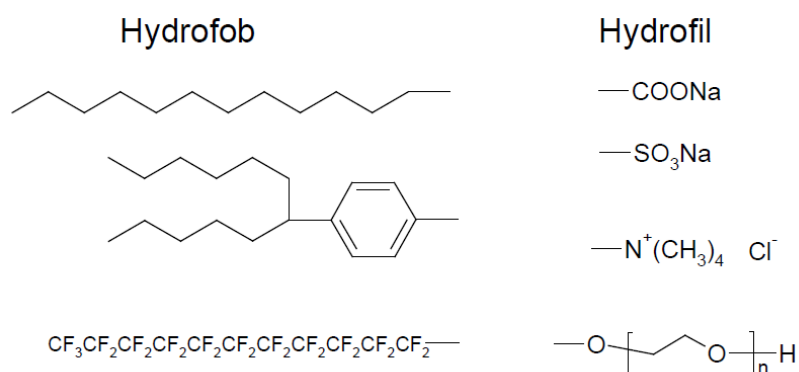
Obecně jsou analyzátoary AOX určeny pro analýzy vzorků vod, výluhů, odpadů, zemin, olejů, pastovitých vzorků, kalů a jiných pevných vzorků. Rozsah AOX je většinou u všech typů vod v rozmezí 10-300  $\mu\text{g}/\text{l}$ . Stanovení AOX ruší aktivní chlor, mikroorganismy, oxidační látky, řasy s obsahem chloridů v buňkách.

### 2.8.3 PAL

**PAL**, jsou dle českého názvosloví povrchově aktivní látky, tedy chemické sloučeniny, jež jsou dispergovány v kapalině a přednostně se adsorbují na fázové rozhraní. V Evropě se místo PAL látek užívá termín **tenzidy**. Rozlišují se PAL aniontové (anionaktivní), kdy se jedná o povrchově aktivní sloučeniny s několika funkčními skupinami. Ve vodném roztoku disociují a vznikají záporné organické ionty. Jedná se například o alkylsulfonany, alkylsulfáty a podobně. Neiontové PAL jsou takové, jež nedisociují ve vodném prostředí, přičemž rozpustnost je dána molekulou, respektive její funkční skupinou, která má silnou afinitu k vodě. Jedná se například o vyšší alkoholy, či alifatické kyseliny s ethylenoxidem. Hlavním zdrojem těchto dvou typů PAL látek jsou prací a především čisticí prostředky.

Kationtové PAL, jsou takové sloučeniny, u nichž jsou přítomny jedna nebo dvě funkční skupiny, jež podléhají disociaci. Ty pak mají povrchovou aktivitu. Zde patří pyridinové soli a kvarterní amoniové soli. PAL se vyskytují v odpadních vodách (desinfekční a antiseptické účinky a vlastnosti) a ve vodách splaškových (textilní průmysl a domácnosti). Jakýkoliv tenzid, který je ve vodách přítomen, vypovídá o znečištění odpadními vodami.

Tenzidy se špatně stanovují, protože na trhu je celá řada vyráběných tenzidů. Ani vyhláška č. 187/2005 Sb. neudává z tohoto důvodu pro pitnou vodu limitní koncentraci tenzidů. Tenzidy se obecně před vlastním stanovením obsahu konzervují 1% formaldehydem z důvodu zamezení degradace alkylových řetězců. Základní typy hydrofobních a hydrofilních skupin u tenzidů jsou na Obr. 2.23.



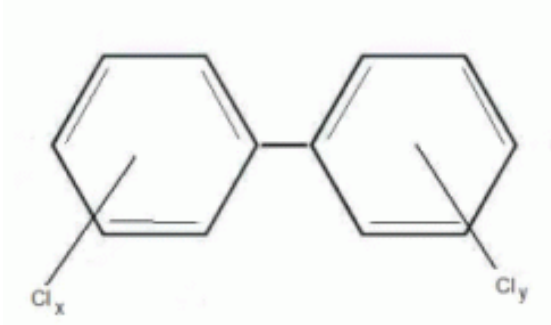
**Obr. 2.23** Základní typy hydrofobních a hydrofilních skupin u tenzidů

Aniontové tenzidy se stanovují spektrofotometricky s methylenovou modří, kdy vzniká barevný iontový asociát, jenž se extrahuje do trichlormethanu. Neiontové tenzidy se stanoví pomocí polyoxyalkylenového srážecího činidla, kterým pro Evropu je tetrajodobismutitan a pro USA pak tetrathiokyanatokobaltitan. Kationtové tenzidy se stanoví spektrofotometricky pomocí bromfenolové modři, nebo disulfínové modři.

Existují však i specifické metody stanovení všech druhů tenzidů, ale jedná se o časově náročné a dosti složité metody. Nejčastěji se provádí extrakce rozpouštědlem s chromatografií. Extrakce z vody je obtížná. Distribuční poměr je zvyšován přidávkem soli ( $MgSO_4$ ) s následnou extrakcí do  $CHCl_3$ . Poté se provede filtrace, odparek se rozpustí v  $CHCl_3$  a následně se provede chromatografické stanovení metodami RP-HPLC, NP-HPLC, případně TLC.

#### 2.8.4 PCB

**Polychlorované bifenyly (PCB)** jsou chlorované deriváty bifenyly o sumárním vzorci  $C_{12}H_{10-x}Cl_x$ , kde x je 1-10. Teoreticky může existovat 209 izomerů. PCB jsou považovány za jedny z nejnebezpečnějších chemických látek působících na molekulární úrovni. Spolu s dioxiny, jež vznikají (kromě jiného) i nedokonalým spalováním PCB, je lze zařadit do kategorie nebezpečných látek s velmi vysokým karcinogenním účinkem. PCB se velice snadno váží na proteiny a tak se rychle a jednoduše dostávají do metabolických procesů v buňce.



**Obr. 2.24** Obecná struktura molekuly PCB

Obecná struktura molekuly PCB je znázorněna na Obr. 2.24. Jednotlivé tzv. kongenery se liší stupněm chlorace a polohou atomů chloru na aromatických jádrech.

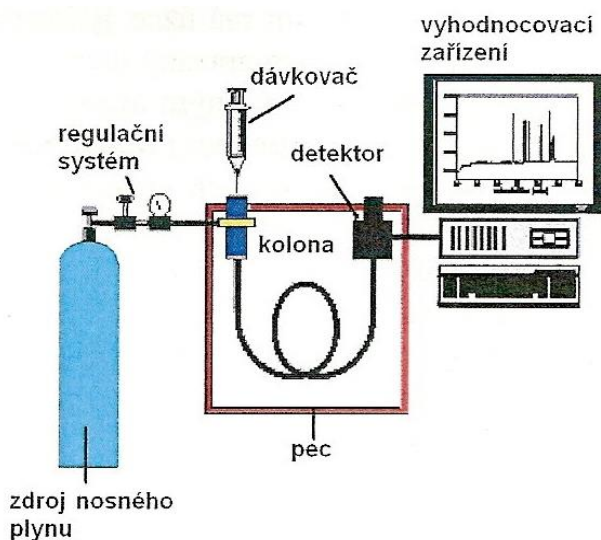
PCB mohou vstupovat do především orálně (přes kontaminovanou potravu). Potraviny mohou být kontaminovány PCB v ojedinělých případech přenosem z prostředí jednotlivými organismy (ryby, ptáci, hospodářská zvířata). Dále to může být přímá kontaminace potravin nebo migrace kontaminantu z obalu. **PCB se koncentrují v játrech, tukových tkáních a v mateřském mléce, v souladu se svým lipofilním charakterem jsou rozpustné v tucích a kumulují se v některých orgánech.** Koncentrace například v játrech závisí na obsahu tuku. Výjimku tvoří mozek, jenž obsahuje méně PCB než by odpovídalo obsahu tuku v něm. Zvýšené koncentrace PCB se mohou vyskytovat i v kůži. Stálost v orgánech se u jednotlivých kongenerů liší. **Expozice PCB ovlivňuje funkci mozku, očí, srdce, imunitního systému, ledvin, jater, či reprodukčního systému a štítné žlázy. Pro těhotné ženy jsou nebezpečné PCB z toho důvodu, že mohou způsobovat snížení porodní váhy a neurologické poruchy dětí. Chronické inhalační expozice ovlivňují dýchací ústrojí (kašel), trávicí trakt**

(anorexie, ztráty hmotnosti, zvracení, bolesti břicha), špatnou funkci jater, působí negativně na kůži (vznik chlorakné, vyrážek) a negativně působí i na oči. Expozice PCB může způsobovat rakovinu jater. Akutní expozice způsobují poškození kůže, poruchy sluchu a zraku a křeče.

V České republice platí pro koncentrace polychlorovaných bifenyly následující limity v ovzduší pracovišť: PEL – 0,5 mg/m<sup>3</sup>, NPK – P – 1 mg/m<sup>3</sup>. **Při koncentraci PCB ve vodě například 0,1 mg/l (uvádí se rozpustnost 0,7 mg/l).**

#### Metody stanovení PCB ve vodách:

**Plynová chromatografie** (GC - Gas Chromatography). Jedná se o analytickou separační metodu. Používá se pro dělení směsi látek o rozdílném bodu varu a rozdělovacím koeficientu. Hlavní výhodou této metody je jednoduché a rychlé provedení analýzy, účinná separace látek a malé množství vzorku potřebné k analýze. Touto metodou lze dělit všechny látky, které lze ohřevem na pracovní teplotu kolony převést na fázi plynou bez rozkladu. Na Obr. 2.25 je uvedeno schéma plynového chromatografu.



**Obr. 2.25** Zjednodušené schéma plynového chromatografu

Separace probíhá nejčastěji v kapilární koloně (jednotlivé kongenery PCB – nelze ovšem stanovit všech 209 kongenerů, jen některé; suma všech kongenerů PCB se dá separovat na náplňové koloně), která obsahuje stacionární (nepohyblivou) fázi (sorben) a mobilní (pohyblivou) fázi (nosný plyn nebo eluent). Jako nosné plyny se nejčastěji používají vodík, dusík, helium a argon. Při volbě nosného plynu se uvažují následující faktory: viskozita, účinnost, čistota, reaktivita, typ používaného detektoru a cena plynu.

Injektor slouží k zavedení vzorku do proudu nosného plynu. Nástřik látky se provádí velmi často pomocí speciální injekční stříkačky přes septum, které odděluje vnitřek injektoru od vnějšího

prostoru. Součástí injektoru je skleněná vložka (liner), kde dojde vlivem vysoké teploty k rychlému odpaření vzorku a ke správnému promíchání par vzorku s nosným plynem. Mezi injektor a kolonu je řazen dělič toku (splitter), který umožňuje vést jen část odpařeného vzorku na kolonu. Velmi často je používán tzv. „on-column“ nástřik, jenž spočívá v tom, že jehla se vzorkem se zavádí přímo do kapilární kolony kvůli eliminaci nežádoucích efektů při nástřiku.

V plynové chromatografii (GC) se používají náplňové nebo kapilární kolony. Náplňové kolony jsou pak trubice o průměru 2 až 5 mm a maximální délky 4 m, jež obsahují adsorbent nebo nosič se zakotvenou kapalnou fází. Délka náplňových kolon je obvykle od desítek centimetrů do několika metrů. Kolony jsou nejčastěji ze skla nebo nerezové oceli. Kapilární kolony jsou z křemenného skla a kvůli pevnosti jsou potaženy filmem z polyamidu. Kapilární kolony mají průměr do 5 mm, délka je obvykle od 10 do stovek metrů. Stacionární fáze je rozprostřena na vnitřních stěnách kapiláry.

Detektor elektronového záchytu (ECD – Electron Capture Detector) je zdrojem ionizující energie. U tohoto detektoru je radioaktivní zářič  $^3\text{H}$  (ten je v praxi již méně používán) nebo  $^{63}\text{Ni}$ . Emitované záření  $\beta$  (proud elektronů) má příliš velkou energii a není zachytáváno elektronegativními atomy složky. Kolizí molekul dusíku jako nosného plynu se zářením  $\beta$  dochází k jejich ionizaci a uvolňují se pomalé elektrony. Tyto elektrony již elektronegativní atomy složky zachytí a tím sníží ionizační proud. Před vlastní analýzou PCB z extraktů se musí vzorky vysušit. Používají se často skleněné vzorkovnice objemu 250 a 1000 ml. Extrakt se dále suší tak, že se prolíje sušicí kolonou s bezvodým síranem sodným a eluát se jímá do odpařovací nádoby. Poté se provede koncentrování a konečný extrakt se převede septem do vialky.

**Stanovení PCB ve vodě metodou MA-HS-SPME** spočívá v mikrovlnném ohřevu, kde je stanovováno 20 kongenerů PCB (PCB 18, 28, 33, 44, 52, 70, 101, 105, 118, 128, 138, 153, 170, 180, 187, 194) ve vodě. Jako standard se používá směs těchto PCB v izooktanu koncentrace 1  $\mu\text{g/l}$  každého PCB. Pro stanovení je používáno 100  $\mu\text{m}$  PDMS vlákno. Pro stanovení je odebráno 20 ml vzorku do 40 ml ampulky. Extrakce probíhá HS (head-space) metodou. Během extrakce je pak vzorek na jednu minutu vystaven mikrovlnnému záření (30 W) a poté 3 minuty ponechán v klidu. Tento cyklus se v závislosti na analytu opakuje až 25x tedy celkem 100 minut. Analyt je poté termicky desorbován v GC injektoru kolony 3 minuty při 280 °C.



## 2.8.5 Pesticidy

**Pesticidy** jsou přípravky a prostředky, jež jsou určeny k prevenci a tlumení výskytu a hubení nežádoucích mikroorganismů a živočichů. Slouží tedy k ochraně rostlin, skladových zásob, zemědělských komodit a krmiv, apod. Nejrozšířenější uplatnění mají v zemědělství.

Pesticidy se velmi silně sorbují v půdě, avšak studie naznačují i jejich pronikání do podzemních vod. Nejvíce pronikají do vod, když je sorpční kapacita půdy nedostatečná. Jsou to velmi nebezpečné látky pro životní prostředí, např. DDT.

Pesticidy se vyskytují zejména v povrchových vodách, kde mohou být přítomny v rozpuštěné nebo nerozpuštěné formě. Z velké části mohou být sorbovány na nerozpuštěných minerálních i organických látkách. Po vstupu pesticidů do organismu dochází k jejich metabolizaci. Vyznačují se tím, že mají velkou akutní toxicitu. Z chemického hlediska se jako pesticidy používá celá škála látek, například chlorované deriváty kyseliny fosforečné, popř. organických dusíkatých látek (např. karbamátového typu), apod. Organofosfáty (pesticidy) jsou rovněž vysoce lipofilní látky.

Vzorky vody s pesticidy se odebírají do tmavých skleněných lahví o objemu minimálně 1 litr. Láhve se plní vodou až po zátku. Měly by být uchovávány v chladu (kolem 4 °C) a na tmavém místě. Během transportu do laboratoře je nutné zamezit degradaci pesticidů a kontaminaci odebraných vzorků. Vzorky vody je vhodné analyzovat v co nejkratší době po jejich odběru.

Vzorky půdy s pesticidy se odebírají pomocí sondážních tyčí, kdy průměrný vzorek je z minimálně 30 odběrových míst. Hloubka odběru se pak řídí především typem pěstovaných plodin. Pesticidy se ve vodách a půdách většinou nacházejí v nízkých koncentračních řádech ng/l nebo i méně, a proto je nutné tyto látky před vlastní separací zakoncentrovat. k tomuto účelu slouží extrakce. Extrakce ze vzorků vody se provádí metodou SPE (viz stanovení PCB látek). Po kondicionaci SPE kolonky se ze vzorku provede eluce analytu z kolonky – aceton/dichlormethan). Vzorek získaný SPE extrakcí se odfouká pomocí dusíku do sucha a rozpustí ve směsi acetonitril : pufr v poměru 1:1.

Technika zvaná QuEChERS (Quick-Easy-Cheep-Effective-Rugged-Safe) je metoda, která je vhodná pro extrakci pesticidů ze vzorků s nízkým obsahem lipidů. Jedná se o rychlou, jednoduchou a levnou metodu. Metoda poskytuje kvalitní výsledky s minimálním počtem kroků a nízkou spotřebou rozpouštědla i laboratorního nádobí. Původní metoda zahrnuje extrakci zhomogenizovaného vzorku pomocí jeho třepání s acetonitrilem. Acetonitril se, oproti dříve používanému acetonu, snadněji odděluje od vodné fáze přidávkem vhodných solí (bezvodý síran hořečnatý a NaCl). To poskytuje velmi dobrou separaci fází bez manipulace s dalšími nepolárními organickými rozpouštědly a zároveň to umožňuje získat velmi dobré výtěžky pro polární pesticidy. Bezvodý síran hořečnatý je velmi efektivní sušící činidlo.

Technika tedy spočívá v extrakci analytů v centrifugační kyvetě s přidavkem bezvodého síranu hořečnatého jako desikátoru a NaCl (pro zvýšení výtěžnosti polárních analytů) do acetonitrilu. Po odstředění se z horní vrstvy odebere alikvotní podíl, ke kterému je přidán další síran hořečnatý a k přečištění sorbent PSA (primární-sekundární amin). Po centrifugaci, která zajistí dokonalou fyzikální separaci jednotlivých fází, je provedeno přečištění a odstranění zbytků vody. Tento proces se nazývá disperzní SPE a zahrnuje přidavek slabého aniontového měniče s vázanými alifatickými řetězci obsahujícími sorbent s aktivními skupinami primárního a sekundárního aminu (PSA) a bezvodého síranu hořečnatého. Disperzní SPE je založena na klasické SPE metodě s tím rozdílem, že při disperzní SPE je sorbent přidán přímo do extraktu. Pak následuje analýza vzorků pesticidů pomocí GC/MS nebo LC/MS metod.

Vlastní stanovení pesticidů se provádí plynovou chromatografií, viz Obr. 2.25, GC, v případě velmi polárních, či termolabilních pesticidů se využívá vysokoúčinná kapalinová chromatografie – HPLC-MS nebo UPLC-MS (ultra pressure liquid chromatography – za vysokých tlaků - tlak cca 120 MPa). Zásadním problémem, plynoucím z přítomnosti netěkavých nečistot je nejenom postupný pokles rozlišení chromatografické kolony, ale i existence matričních efektů, které mohou výrazně zkreslit správnost výsledků. Nahodnocení nálezů reziduí se provádí pomocí standardů pesticidů rozpuštěných v čistém rozpouštědle. Nejběžnějším způsobem izolace reziduí pesticidů je jejich extrakce (někdy po hydrolytickém uvolnění vázaných forem reziduí) organickým rozpouštědlem či jejich směsí (v homogenizátoru, na třepačce či v ultrazvukové lázni).

Alternativním způsobem pro některé pesticidy je možné použít i jiné metody izolace reziduí z pevných i kapalných matric, jako je superkritická fluidní extrakce (SFE) či QuEChERS techniku. Předností této metody, je nejen možnost plné automatizace, ale i dosažení vyšší selektivity izolace analytů ve srovnání s tradičními extrakčními technikami. Při využití vhodných sorbentů v jímači analytů (trap) je možné získaný extrakt přímo analyzovat bez dalšího přečištění. Průběh extrakce je výrazně ovlivněn obsahem vody ve vzorku, tento se kontroluje přidavkem vhodných desikačních materiálů (např. Hydromatrix). Vedle nejčastěji používaného oxidu uhličitého (mimo příznivých hodnot kritických veličin je jeho předností snadná dostupnost a neškodnost pro životní prostředí) nachází též uplatnění oxid dusný. Extrakční schopnost nadkritické tekutiny se v případě, kdy nelze docílit účinnou izolaci polárnějších analytů úpravami tlaku resp. hustoty, dociluje přidavkem modifikátorů, nejčastěji methanolu.

Izolace netěkavých organických látek se tedy z vod provádí pomocí: extrakce pevným sorbentem, mikroextrakce pevným sorbentem, extrakční destilací, extrakcí rozpouštědlem (přímé stanovení bez zkoncentrování spektrálními metodami) a extrakcí pevným sorbentem (SPE). Fyzikálně-chemická podstata i mechanismus separace/prekoncentrace je stejná jako u HPLC, jedná se

o uspořádání statické nebo dynamické, často nahrazuje extrakci kapalina-kapalina metoda SPE. Při koncentraci pesticidů > 1 mg/l se používají techniky GC nebo HPLC, jsou-li nižší koncentrace, pak je nutná prekoncentrace: extrakce rozpouštědlem – kontinuální versus diskontinuální dichlormethanem, chloroformem, hexanem, což umožňuje i hrubou preseparaci, či SPE – selektivita, sorpce dle pH a analýza pak metodami GC, HPLC, TLC. Metoda EPA upřednostňuje kontinuální extrakci (SPE) a GC-MS.



### **Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)**

NEL, EL, C10 – C40, AOX, PAL, PCB, pesticidy



### **Otázky k probranému učivu**

- Otázka 2.24      Jakými metodami se stanovují NEL a EL?
- Otázka 2.25      Uveďte způsob analýzy AOX látek ve vodách.
- Otázka 2.26      Co jsou anionaktivní PAL?
- Otázka 2.27      Co jsou PCB látky?
- Otázka 2.28      Co jsou to pesticidy a jak se stanovují?



## Laboratorní úlohy

### Úloha 2.1 Stanovení rozpuštěných látek

- Do předem vyžíhané a zvážené porcelánové misky se odpipetuje 30 ml filtrovaného, homogenního vzorku a na vodní lázni se obsah misky odpaří do sucha. Je nutné hlídat hladinu vody na vodní lázni a dolévat ji. Množství vzorku se volí tak, aby hmotnost vážené sušiny byla v rozmezí 10 až 250 mg.
- Spodní část misky se očistí od nečistot z vodní lázně filtračním papírem a opláchne destilovanou vodou.
- Odparek se suší 2 hodiny při 105 °C a po ochlazení v exsikátoru se miska s odparkem zváží.
- V případě stanovení ztráty žíháním rozpuštěných látek se miska s odparkem žihá 1 hod. při teplotě 550 °C (postupně se zvyšuje teplota).

Pozn: Při použití minerálky jako vzorku je vhodné provést probublání vzorku aspoň 5-10 minut probublávačkou (vzduchem) a poté pipetovat 30 ml vzorku na odpařovací misku. Postup je již pak dále stejný.

**Zpracování dat a vyjadřování výsledků:** Hmotnostní koncentrace rozpuštěných látek (mg/l), zbytek po žíhání (mg/l) a ztráta žíháním (mg/l) se vypočítají podle vzorců:

$$c_1 = (m_2 - m_1) \cdot 10^6 / V, \quad (1)$$

$$c_2 = (m_3 - m_1) \cdot 10^6 / V, \quad (2)$$

$$c_3 = (m_2 - m_3) \cdot 10^6 / V, \quad (3)$$

kde:

$c_1$ (mg/l)	koncentrace rozpuštěných po sušení,
$c_2$ (mg/l)	zbytek po žíhání,
$c_3$ (mg/l)	ztráta žíháním tedy množství rozpuštěných látek,
$m_1$ (g)	hmotnost misky,
$m_2$ (g)	hmotnost misky s odparkem po vysušení
$m_3$ (g)	hmotnost misky se zbytkem po žíhání
$V$ (ml)	objem vzorku.

Výsledky se udávají s přesností na jednotky mg/l.

**Závěr:** Do protokolu se uvede množství rozpuštěných látek v mg/l a ztráta žíháním pro dodaný vzorek.

## Úloha 2.2 Stanovení neutralizační kapacity vody

### 1) Stanovení $KNK_{8,3}$ nebo $ZNK_{8,3}$ :

- Do dvou titračních baněk se odpipetuje po 100 ml vzorku a přidá se 5-6 kapek roztoku fenolftaleinu.
- Pokud se roztok zbarví slabě růžově, pH vzorku je vyšší než 8,3; titruje se roztok na bílé podložce odměrným roztokem HCl do odbarvení indikátoru. Pro další výpočet se použije aritmetický průměr získaných spotřeb ( $V_A$ ).
- Pokud roztok zůstane bezbarvý, pH vzorku je nižší než 8,3; titruje se roztok na bílé podložce odměrným roztokem NaOH do slabě růžového zbarvení, které přetrvává po dobu 30 s. Pro další výpočet se použije aritmetický průměr získaných spotřeb ( $V_D$ ).

### 2) Stanovení $KNK_{4,5}$ nebo $ZNK_{4,5}$ :

- Do dvou titračních baněk se odpipetuje po 100 ml vzorku a přidají se 2-3 kapky Tashiro indikátoru.
- Pokud se roztok zbarví do zelena (vzorek vykazuje celkovou alkalitu – pH vzorku je vyšší než 4,5), titruje se roztok na bílé podložce odměrným roztokem HCl do fialového zbarvení. Po dosažení barevného přechodu probublává se roztok cca 5 minut vzduchem (opakovaně). V případě barevné změny se roztok dotitruje (do fialového zbarvení). Pro další výpočet se použije aritmetický průměr získaných spotřeb ( $V_B$ ) – celková spotřeba odměrného roztoku HCl i s případným dotitrováním.
- Zbarví-li se roztok fialově, pH vzorku je nižší než 4,5; titruje se roztok na bílé podložce odměrným roztokem NaOH do zeleného zbarvení. Pro další výpočet se použije aritmetický průměr získaných spotřeb ( $V_C$ ).

### **Stanovení koncentrace odměrného roztoku NaOH:**

Provádí se, pouze pokud vzorek vykazuje  $ZNK_{4,5}$  a  $ZNK_{8,3}$ .

- Do dvou titračních baněk se odpipetuje po 5 ml roztoku  $(COOH)_2$ . Obsah v baňkách se zředí destilovanou vodou asi na 100 ml, přidají se 5-6 kapek fenolftaleinu a titruje se roztok na bílé podložce roztokem NaOH z bezbarvého do slabě růžového zbarvení. Pro výpočet se použije aritmetický průměr získaných spotřeb odměrného roztoku NaOH.

### **Stanovení koncentrace odměrného roztoku HCl:**

Provádí se, pouze pokud vzorek vykazuje  $KNK_{8,3}$  a  $KNK_{4,5}$ .

#### a) pokud byla stanovena přesná koncentrace NaOH:

- Do dvou titračních baněk se odpipetuje po 10 ml roztoku NaOH. Obsah v baňkách se zředí destilovanou vodou asi na 100 ml, přidají se 5-6 kapek fenolftaleinu a titruje se na bílé podložce roztokem HCl z bezbarvého do slabě růžového zbarvení. Pro výpočet se použije

aritmetický průměr získaných spotřeb odměrného roztoku HCl.

b) *pokud nebyla stanovena přesná koncentrace NaOH:*

- Do dvou titračních baněk se naváží přibližně přesně 100 mg pevného  $\text{KHCO}_3$ . Navážka se poté rozpustí v cca 100 ml destilované vody. Přidají se 2-3 kapky Tashiro indikátoru a titruje se na bílé podložce odměrným roztokem HCl ze zeleného do fialového zbarvení. Titrační baňka se zakryje hodinovým sklíčkem a roztok se povaří. Pokud se zbarvení roztoku změnilo zpět na zelené, titruje se roztok po ochlazení roztok opět do fialové barvy. Takto se postupuje tak dlouho, dokud převařený roztok nezůstane fialový. Výsledná spotřeba je součtem všech dílčích spotřeb. Pro výpočet se pak použije aritmetický průměr získaných spotřeb odměrného roztoku NaOH.

Výpočty:

*Neutralizační kapacita vody:*

$$\text{KNK}_{8,3} = \frac{V_A \cdot c_K \cdot 1000}{V_{vz}} \quad \text{KNK}_{4,5} = \frac{V_B \cdot c_K \cdot 1000}{V_{vz}},$$

$$\text{ZNK}_{4,5} = \frac{V_C \cdot c_Z \cdot 1000}{V_{vz}} \quad \text{ZNK}_{8,3} = \frac{V_D \cdot c_Z \cdot 1000}{V_{vz}},$$

Kde:

$\text{KNK}_{8,3}$	kyselinová neutralizační kapacita do pH 8,3; mmol $\text{H}_3\text{O}^+$ /l,
$\text{KNK}_{4,5}$	kyselinová neutralizační kapacita do pH 4,5; mmol $\text{H}_3\text{O}^+$ /l,
$\text{ZNK}_{4,5}$	zásadová neutralizační kapacita do pH 4,5; mmol $\text{OH}^-$ /l,
$\text{ZNK}_{8,3}$	zásadová neutralizační kapacita do pH 8,3; mmol $\text{OH}^-$ /l,
$V_A$	spotřeba odměrného roztoku HCl při titraci na fenolftalein; ml,
$V_B$	spotřeba odměrného roztoku HCl při titraci na methyloranž; ml,
$V_C$	spotřeba odměrného roztoku NaOH při titraci na methyloranž; ml,
$V_D$	spotřeba odměrného roztoku NaOH při titraci na fenolftalein; ml,
$c_k$	přesná koncentrace odměrného roztoku HCl; mol/l,
$c_Z$	přesná koncentrace odměrného roztoku NaOH; mol/l,
$V_{vz}$	objem vzorku vody použitý k titraci; ml.

*Koncentrace odměrného roztoku NaOH a HCl (ad b):*

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{f_t \cdot V_k \cdot c_k}{V_{\text{NaOH}}} \quad c_{\text{HCl}} = \frac{m_u}{V_{\text{HCl}} \cdot M_r \cdot f_t},$$

Kde:

$c_{\text{NaOH}}$	koncentrace odměrného roztoku NaOH; mol/l,
$f_t$	titrační faktor; 2,
$V_k$	objem standardního roztoku $(\text{COOH})_2$ pipetovaný k titraci; ml,
$c_k$	koncentrace standardního roztoku $(\text{COOH})_2$ ; mol/l,
$V_{\text{NaOH}}$	objem odměrného roztoku NaOH při titraci vzorku; ml,
$c_{\text{HCl}}$	koncentrace odměrného roztoku HCl; mol/l,
$m_u$	navážka pevného $\text{KHCO}_3$ ; mg,
$V_{\text{HCl}}$	objem odměrného roztoku HCl při titraci; ml,
$M_r$	molární hmotnost $\text{KHCO}_3$ ; 100,12 g/mol,
$f_t$	titrační faktor; 1.

**Závěr:** Do protokolu se uvede hodnota KNK a ZNK a přesné koncentrace titračních roztoků.

### Úloha 2.3 Stanovení $CHSK_{Cr}$

a) Příprava kalibrační křivky: Do 4 odměrných baněk na 25 ml se odpipetuje dané množství, viz níže, kalibračního standardu hydrogenftalanu draselného o koncentraci 10 000 mg/l  $O_2$ , doplní se po rýsku redestilovanou vodou, použije se „parafilm“, eventuálně skleněná zátka, nepoužívat zátky plastové či pryžové, a dokonale se odměrné baňky po uzavření promíchají. Tím jsou připraveny kalibrační standardy na fotometrické stanovení a vlastní mineralizaci. Budou takto připraveny 4 kalibrační standardy koncentrace 20, 40, 60 a 100 mg/l  $O_2$ . Pátým standardem bude redestilovaná voda jako slepé stanovení, které se nepřipravuje do 25 ml odměrné baňky (použije se rovnou na mineralizaci) a bude mít koncentraci 0 mg/l  $O_2$ .

#### Kalibrační křivka:

pipetace v  $\mu$ l zásobního kalibračního roztoku hydrogenftalanu draselného (KHP)  $C_6H_5(COOH)(COOK)$  o koncentraci  $CHSK_{Cr} = 10\,000$  mg/l

do 25 ml odměrných baněk	koncentrace $O_2$ (mg/l) na $CHSK_{Cr}$ semimikrometoda
50	20
100	40
150	60
250	100

#### b) Mineralizace:

1. Do 8 zkumavek na mineralizaci se shodně napipetuje nastavitelnou pipetou přesně 0,5 ml roztoku *dichromanu draselného I* přesné koncentrace 0,10 mol/l. Opatrně se k tomuto roztoku do všech zkumavek dále napipetuje nastavitelnou pipetou přesně 0,20 ml roztoku síranu rtuťnatého v kyselině sírové a ještě přesně 2,5 ml roztoku síranu stříbrného v kyselině sírové opět do každé zkumavky. Tím je připraveno oxidační činidlo na mineralizaci.
2. Obsah všech zkumavek se opatrně zamíchá kroužením a zkumavky se uzavřou a zcela uzavřené ještě znovu opatrně protřepou. Zkumavky se při protřepávání neobracejí.
3. Po ochlazení obsahu všech zkumavek se pouze do dvou označených zkumavek odpipetuje nastavitelnou pipetou 2 ml redestilované vody-slepý pokus (pátý standard), zkumavky se dokonale uzavřou a promíchají protřepáním, kdy se již zkumavka několikrát obrátí. 1. slepé stanovení slouží pro fotometrickou koncovku a 2. pro titrační stanovení.
4. Do dalších 4 zkumavek s vychladnutým oxidačním činidlem na mineralizaci se napipetují nastavitelnou pipetou přesně 2 ml kalibračních standardů, které byly připraveny do 25 ml odměrných baněk rozpipetováním roztoku hydrogenftalanu draselného koncentrace 10 000 mg/l, jak je uvedeno ve stati příprava kalibrační křivky, viz výše. Zkumavky se dokonale uzavřou a promíchají protřepáním, kdy se již zkumavky opět několikrát obrátí.

5. Vzorek v odměrné baňce se doplní redestilovanou vodou po rysku, uzavře opět „parafilmem“, nebo skleněnou zátkou a promíchá. Následně se napipetuje 2 ml roztoku vzorku z 25 ml odměrné baňky do posledních dvou zkumavek s vychladnutým oxidačním činidlem, zkumavky se dokonale uzavřou a promíchají protřepáním, kdy se již zkumavka několikrát obrátí. Jedno stanovení slouží opět pro fotometrickou koncovku a jedno pro titrační stanovení, tedy obdobně jako tomu bylo pro slepé stanovení.
  6. Následně se všechny zkumavky (8 zkumavek: 2x slepý vzorek, 2x reálný vzorek a 4x standard) umístí do mineralizační jednotky, která je již předem vyhřátá na teplotu 150 °C, kde se provede mineralizace po dobu přesně 120 ± 1 minuta.
  7. Po provedení mineralizace se zkumavky vyjmou z mineralizační jednotky, několikrát se každá zkumavka obrátí a nechají se na stojanu zvolna vychladnout. Následně poslouží pro fotometrické a titrační stanovení.
- c) Fotometrické stanovení: Po mineralizaci a ochlazení zkumavek se provede fotometrické stanovení (dle pokynů pedagoga) obsahu  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  na UV-VIS spektrofotometru například Lambda 25 nebo Specolu 11 v 1 cm skleněných kyvetách při vlnové délce 445 nm (pás  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$ ) proti slepému stanovení (jedna zkumavka). **Použije se pouze 1 zkumavka se slepým stanovením na fotometrii, druhá je pro titrační stanovení. Obdobně je tomu i pro zkumavku se vzorkem. Na fotometrii se použije také pouze jedna zkumavka.** Obsah zkumavek se bude opatrně přelévat do kyvet, nechá se usadit sraženina a poté se provede v pravidelných cca 2 minutových intervalech proměření absorbancí zmineralizovaných čtyř standardů při dané vlnové délce, včetně slepého stanovení a také zmineralizovaného vzorku. Z kalibrační závislosti (5-ti bodové – 4 standardy a 1 slepé stanovení) absorbance na koncentraci  $A=f(c)$  se určí obsah  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  neznámého vzorku, které se porovná s titračním stanovením.
- d) Titrační stanovení:
1. Nejprve se provede stanovení přesné koncentrace roztoku síranu diamonno-železnatého. Odpipetuje se 2x do dvou titračních baněk **roztok dichromanu draselného II koncentrace 0,015 mol** a to přesně 0,50 ml. V obou titračních baňkách se obsah zředí **kyselinou sírovou I koncentrace 4 mol/l** na obsah cca 5 ml a promíchá. Vhodné je provést pipetaci nastavitelnou pipetou 4,5 ml této kyseliny (4 mol/l) do každé titrační baňky. Poté se přidá do obou titračních baněk 1 kapka (ne více kvůli zkreslení bodu ekvivalence) roztoku ferroinu jako indikátoru a obsah baněk se promíchá. Je-li roztok modrozelený, ihned se titruje roztokem síranu diamonno-železnatého přibližné koncentrace 0,012 mol do oranžovohnědého zabarvení. Je-li roztok už oranžovohnědý, je obsah mimo rozsah kalibrace, a stanovení, tedy celou mineralizaci, je nutné zopakovat. Spotřeba síranu diamonno-železnatého odečtená z byrety po



titraci do bodu ekvivalence (oranžovohnědé zbarvení) se dosadí do vztahu. Tím je určena přesná koncentrace v mol/l.

2. Pro titrační stanovení obsahu  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  slouží jen 2 zkumavky z mineralizáty-slepé stanovení a vzorek. Standardy po mineralizaci ve zkumavkách se využijí jen u fotometrického stanovení. Jedna zkumavka je se slepým stanovením a druhá se vzorkem. Obsah každé zkumavky se přelije do dané titrační baňky, dokonale se zkumavka vypláchne kvantitativně, **ale pouze s malým množstvím redestilované vody** do dané titrační baňky, aby nedošlo k velkému naředění vzorku a zkreslení změny zbarvení na ferroin, které je pak špatně viditelné. Obsah obou titračních baněk se promíchá.
3. Do obou titračních baněk se dá následně 1 kapka roztoku ferroinu, obsah se zamíchá a ihned se titruje odměrným roztokem síranu diamonno-železnatého o přesné koncentraci, která byla stanovena na 0,015 mol/l dichroman draselný do oranžovohnědé zbarvení z modrozeleného. Spotřeba činidla pro slepé stanovení a pro vzorek se dosadí do vztahu 3 a vypočte se obsah  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , které se porovná s hodnotou získanou z fotometrického stanovení.

#### Výpočet:

$$\text{CHSK}_{\text{Cr}} = \frac{8000 \cdot c \cdot (V_1 - V_2)}{V_0},$$

kde  $c$  je přesná koncentrace roztoku síranu diamonno-železnatého v mol/l;  $V_0$  je objem zkoušeného vzorku před zředěním v ml;  $V_1$  je objem roztoku síranu diamonno-železnatého spotřebovaného při titraci slepého stanovení v ml;  $V_2$  je objem roztoku síranu diamonno-železnatého spotřebovaného při titraci daného vzorku v ml a 8000 je molární hmotnost kyslíku (1/2 O) v mg/mol.

Přesná koncentrace roztoku síranu diamonno-železnatého jako titračního činidla, jehož koncentrace se v čase mění, je nutné při každém měření kontrolovat. Určí se z této rovnice:

$$c = \frac{(0,5 \cdot 0,015 \cdot 6)}{V},$$

kde  $V$  je objem spotřebovaného roztoku síranu diamonno-železnatého v ml;  $c$  je přesná koncentrace roztoku síranu diamonno železnatého, která bude stanovena a upřesněna z důvodu nestálosti roztoku v mol/l; 0,5 je objem roztoku dichromanu draselného v ml; 0,015 je přesná koncentrace roztoku dichromanu draselného v mol/l (je známá) a 6 je titrační faktor (1 mol dichromanu je ekvivalentní 6 molům hexahydrátu síranu diamonno-železnatého).

**Závěr:** Do protokolu se uvede množství kyslíku v mg/l jako  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  stanovené dvěma analytickými koncovkami a to spektrofotometricky a titračně na ferroin. Provede se porovnání obsahu kyslíku ve vzorku z obou těchto metod.

## Úloha 2.4 Stanovení amoniakálního dusíku s Nesslerovým činidlem absorpční spektrofotometrií

1. Do označených (lihovým fixem) 50 ml odměrných baněk odpipetovat standardní zásobní roztok  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (koncentrace 0,1 g/l) – podle následující tabulky (Tab. 2.11).

**Tab. 2.11** Pipetace standardního zásobního roztoku  $\text{NH}_4\text{Cl}$

$\mu\text{l}$ standardního roztoku	Koncentrace $\text{NH}_4^+$ (mg/l)	Absorbance $\text{NH}_4^+$
0	0,0 (slepý vzorek)	
300	0,6	
600	1,2	
750	1,5	
1000	2,0	
1500	3,0	
2000	4,0	
<b>vzorek</b>		

2. Odměrné baňky (kalibrační roztoky s napipetovaným množstvím chloridu amonného i vzorek dodaný vedoucím cvičení) doplnit po rysku a promíchat.
3. Všechny roztoky z odměrných baněk přelít do označených kádinek.
4. Do všech kádinek postupně přidat:
5. 2 ml Nesslerova činidla; obsah v kádinkách zamíchat,
6. 4 kapky vínanu draselno-sodného; obsah v kádinkách zamíchat,
7. Počkat 10 minut, až se všechny roztoky vybarví žlutě až žlutohnědě.
8. Absorbanci kalibračních standardů i vzorku změřit při 425 nm na Spekolu ve 2 cm skleněných kyvetách proti slepému vzorku (kalibrační standard s nulovou koncentrací  $\text{NH}_4^+$  iontů).
9. Pomocí software MS Excel sestrojít bodový graf závislosti absorbance na koncentraci  $\text{NH}_4^+$  iontů, graf proložit lineární regresní přímkou.
10. Z rovnice kalibrační přímky spočítat obsah amonných iontů a přepočíst jej na amoniakální dusík:

$$c_{\text{N-NH}_4} = c_{\text{NH}_4^+} \cdot 0,7765 \text{ (mg/l)}.$$

**Závěr:** Do protokolu se uvede množství amonných iontů v mg/l a vypočítaný obsah amoniakálního dusíku.

## Úloha 2.5 Stanovení dusitanů ve vodách VIS-spektrofotometrií

1. Příprava kalibračních roztoků: Do odměrných baněk na 50 ml se odpipetuje 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 a 5 ml pracovního standardního roztoku dusitanů (koncentrace těchto roztoků je 0; 0,025; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 a 0,25 mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/l) a přidá se malé množství destilované vody. Dále se pracuje podle uvedeného postupu.
2. Vzorek v odměrné baňce se doplní po rysku destilovanou vodou a důkladně promíchá. Do odměrné baňky na 50 ml se odpipetuje 25 ml vzorku.
3. Do všech odměrných baněk (s kalibračními standardy i vzorkem) se přidá automatickou pipetou 1 ml roztoku kyseliny sulfanilové a roztoky se důkladně promíchají.
4. Po 5 minutách se přidá automatickou pipetou 1 ml roztoku 1-naftylaminu a poté se přidá pipetou 1 ml roztoku octanu sodného.
5. Roztoky se promíchají a doplní po rysku destilovanou vodou.
6. Po 15 minutách se změří absorbance roztoků při 520 nm v kyvetách délky 1 cm proti slepému stanovení (kalibrační standard obsahující 0 ml pracovního standardního roztoku) na VIS spektrofotometru. Nejprve se měří absorbance kalibračních standardů (vzestupně) a poté absorbance vzorku.
7. Absorbance kalibračních standardů se použije pro konstrukci kalibrační křivky (na osu *x* se vynese přímo koncentrace v mg NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/l) a na osu *y* absorbance.
8. Ze změřené absorbance vzorku se odečte z kalibrační křivky koncentrace dusitanů ve vzorku v mg/l.

### Výpočet:

$$c_X = \frac{c \cdot V_B}{V_A}$$

kde  $c_X$  obsah dusitanů ve vzorku vody; mg/l,

$c$  koncentrace dusitanů odečtená z kalibrační křivky; mg/l,

$V_B$  objem vzorku po vybarvení; ml,

$V_A$  objem vzorku pipetovaný k analýze; ml.

**Závěr:** Do závěru protokolu se uvede zjištěný obsah dusitanů ve vzorku.



## Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

M. Horáková a kol.: Analytika vody, VŠCHT v Praze, Praha 2007, 335 s.

Popl, M., Fährnich, J.: Analytická chemie životního prostředí, Fakulta chemicko-inženýrská, VŠCHT Praha, 1999, vydavatelství VŠCHT, vydání čtvrté, 218 s.

Kaličinská, J.: Monitorování životního prostředí, první vydání, nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava 2006, 88 s.

ČSN 75 7221 (757221) Jakost vod - Klasifikace jakosti povrchových vod.

Vyhláška č. 187/2005 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, příloha č. 1 k této vyhlášce.

61/2003 Sb., Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.

Zákon č. 150/2010 Sb., kterým se mění zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), ve znění pozdějších předpisů, a zákon č. 200/1990 Sb., o přestupcích, ve znění pozdějších předpisů.

275/2004 Sb., vyhláška o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy.

293/2006 Sb., vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 187/2005 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění vyhlášky č. 187/2005 Sb.

ON 83 0500 Vyjadrovanie výsledkov chemického a fyzikálneho rozboru vôd. 04.1982.

Pitter P.: Hydrochemie. Vydavatelství VŠCHT, Praha 1999 Hydrochemie - Vlastnosti vod a jejich složení.

Nařízení vlády č. 229/2007 Sb. a nařízení vlády č. 23/2011 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.

98/83/ES a 2006/7/ES požadavky evropských směrnic pro pitnou a koupací vodu.

Nařízení vlády č. 169/2006 Sb.

Nařízení vlády č. 416/2010 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění odpadních vod a náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod podzemních.

Směrnice 2007/60/ES o vyhodnocování a zvládnutí povodňových rizik.

Směrnice 86/280/EHS o mezních hodnotách a jakostních cílech pro vypouštění určitých nebezpečných látek.

Směrnice 2008/105/ES o normách environmentální kvality v oblasti vodní politiky.

Směrnice 88/347/EHS, kterou se mění příloha II směrnice 86/280/EHS.

Směrnice 2006/118/ES o ochraně podzemních vod před znečištěním a zhoršováním stavu.

Směrnice 83/513/EHS o mezních hodnotách a jakostních cílech pro vypouštění kadmia.

Směrnice 84/491/EHS o mezních hodnotách a jakostních cílech pro vypouštění hexachlorcyklohexanu.

Směrnice 76/464/EHS o znečištění způsobeném určitými nebezpečnými látkami, vypouštěnými do vodního prostředí.

Rozhodnutí č. 2455/2001/ES ustavující seznam prioritních látek v oblasti vodní politiky.

Směrnice 91/271/EHS o čištění městských odpadních vod.

Směrnice 75/440/EHS o požadované jakosti povrchových vod určených k odběru pitné vody v členských státech.

Směrnice 2006/44/ES o jakosti sladkých vod vyžadujících ochranu nebo zlepšení pro podporu života ryb.

Směrnice 91/676/EHS o ochraně vod před znečišťováním způsobeném dusičnany ze zemědělských zdrojů.

Směrnice 79/869/EHS o metodách měření, četnosti odběrů a rozborů povrchových vod.

Směrnice 2006/11/ES o znečišťování některými nebezpečnými látkami vypouštěnými do vodního prostředí.

(757364) ČSN EN ISO 7887 Kvalita vod - Stanovení barvy.

(757419) ČSN ISO 7393-2 Jakost vod. Stanovení volného a celkového chloru. Část 2: Kolorimetrická metoda s N,N-diethyl-1,4-fenylendiaminem pro běžnou kontrolu.

(650336) ČSN ISO 5790 Chemické výrobky technické - Všeobecné metody pro stanovení obsahu chloridových iontů - Merkurimetrická metoda.

[http://ekologie.upol.cz/ku/etxo/toxikologie\\_kovu.pdf](http://ekologie.upol.cz/ku/etxo/toxikologie_kovu.pdf).

[http://hydrobiologie.upol.cz/uploads/files/03\\_metody\\_stanoveni\\_obsahu\\_%20dusiku.pdf](http://hydrobiologie.upol.cz/uploads/files/03_metody_stanoveni_obsahu_%20dusiku.pdf).

<http://www.irz.cz/node/147>.

[http://hgf10.vsb.cz/546/Ekologicke%20aspekty/cviceni/cviceni\\_lenticky/fosfor.htm](http://hgf10.vsb.cz/546/Ekologicke%20aspekty/cviceni/cviceni_lenticky/fosfor.htm).

ČSN EN ISO 11905-1 (75 7527) Jakost vod – Stanovení dusíku – Část 1: Metoda oxidační mineralizace peroxidisíranem. ČNI Praha 1999.

ČSN EN 12260 (75 7524) Jakost vod – Stanovení dusíku – Stanovení vázaného dusíku (TNb) po oxidaci na oxidy dusíku. ČNI Praha 1995.

ČSN EN 25663 (75 663) Jakost vod – Stanovení dusíku podle Kjeldahla – Odměrná metoda po mineralizaci se selenem. ČNI Praha 1995.

ISO/CD 29441 Water quality – Determinatin of total nitrogen after UV digestion – Method using flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection. ISO Geneve 2007.

ČSN EN ISO 6878 (75 7465) Jakost vod – Stanovení fosforu – Spektrofotometrická metoda s molybdenanem amonným. ČNI Praha 2004.

ČSN EN ISO 15681-1 Jakost vod – Stanovení orthofosforečnanů a celkového fosforu průtokovou analýzou (FIA) a CFA) – Část 1: Metoda průtokové injekční analýzy (FIA). ČNI Praha 2005.

ČSN EN ISO 15681-2 (75 7464) Jakost vod – Stanovení orthofosforečnanů a celkového fosforu průtokovou analýzou (FIA a CFA) – Část 2: Metoda kontinuální průtokové analýzy (CFA). ČNI Praha 2005.

<http://www.labtech.eu/analyzatory-aox-eox-labtech/>.

Bemerl, M., HYDROLOGIE (učební text pro studenty 3. ročníku SOŠ OTŽP Veselí n. L.), 2003.

Krejčíčková, L., Vliv obsahu octanu sodného na regenerovatelnost slévárenských směsí s vodními skly, Diplomová práce, Ostrava, 2006.

Jan Brulík, Využití techniky mikroextrakce tuhou fází (SPME) pro analytickou extrakci perzistentních organických polutantů. MU Brno, Přírodovědecká fakulta, Katedra chemie životního prostředí, bakalářská práce, Brno 2006.

<http://web.natur.cuni.cz/~suchan/analyza%20vod.pdf>.

ČSN ISO 17858 Jakost vod – Stanovení polychlorovaných bifenyly podobných dioxinům - Metoda plynové chromatografie/hmotnostní spektrometrie.

<http://www.hgf.vsb.cz/export/sites/hgf/instituty-a-pracoviste/cs/546/studijni-materialy/Navody-k-praktiku-z-Instrumentalnich-metod-analyzy-a-Organickych-kontaminantu.doc>.

<http://ach.upol.cz/user-files/files/stanoveni-organofosforovych-pesticidu-ve-vode-a-pude-micelarni-elektrokinetickou-chromatografii.pdf>.

J. Hajšlová, V. Kocourek, J. Poustka, P. Cuhra: Příprava vzorků pro stanovení reziduí pesticidů v potravinách. Chem. Listy 92, 777 - 783 (1998).

<http://www.a1-envirotech.de/produktuebersicht/summenparameter/aox-200.html>.

[http://www.2theta.cz/uploads/Prospekty/Analyzator\\_organicky\\_vazanych\\_halogenu.pdf](http://www.2theta.cz/uploads/Prospekty/Analyzator_organicky_vazanych_halogenu.pdf).

<http://www.quechers.com/>.

Paya, P., Anastassiades D.M., Šibalova, I., Tasdalen, B., Oliva, J., Barbara, A.: Analysis of pesticide residue using the Quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection, Anal Bioanal Chem., 2007, 389, 1697-1714.

Čajka T., Hajšlová J., Lacina O. INOVATIVNÍ PŘÍSTUPY v ANALÝZE REZIDUÍ PESTICIDŮ. XXXVI. Symposium o nových směrech výroby a hodnocení potravin, 23. – 25. 5.2005 Skalský Dvůr, VÚPP, Praha 2005.

M. Anastassiades, S.J. Lehotay, D. Štajnbaher, F.J. Schenck, J. AOAC Int. 2003, 86, 412–431.

### 3 Monitoring půd (Vontorová)



**Čas ke studiu:** 20 hodin



**Cíl** Po prostudování této kapitoly budete umět

- definovat základní pojmy týkající se půd, tj. pedosféra, zvětrávání, složení půd, sedimenty, kontaminanty, polutanty
- popsat odběry vzorků půd, základní vlastnosti půd, analýzy přijatelných živin i kontaminantů
- v laboratoři prakticky zjistit základní vlastnosti půd, připravit půdní výluh a stanovit obsah přijatelných živin v půdě

Tyto citáty snad nás navedou k pochopení problému půd, či země, a také nás uvedou do kapitoly věnující se monitoringu půd.

*„Semeno, které si stěžuje, že se půda skrze ně nestala spíš cedrem než salátem, je směšné. Je prostě semenem salátu.“*

**A. de Saint-Exupéry: Citadela**

*„Dřív než bylo moře a země obloha nebe, měla příroda po celém okrsku jen jednu tvářnost jež se zve chaos, surová a beztvará spousta a nic jiného než nehybná tíha a hromada mezi sebou znesvářených semen nedobře pospojovaných věcí.“*

**Publius Ovidius Naso**



**Výklad**

#### 3.1 Základní pojmy

**Půda** je souhrnné označení heterogenního souboru látek anorganického i organického původu. Několik centimetrů až několik metrů půdního pokryvu se označuje jako **pedosféra**. Vzniká díky živým organismům, z čehož vyplývá, že půda je složitý systém na rozhraní mezi neživou a živou přírodou.

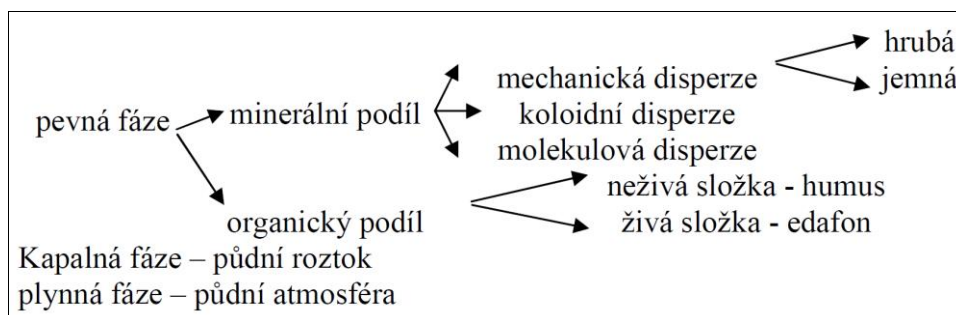
**Půdu** lze definovat jako samostatný přírodní útvar vzniklý z povrchových zvětralin zemské kůry a z organických zbytků za působení půdotvorných faktorů. Na zvětrávání hornin se podílí tři

základní procesy: fyzikální, chemický a biologický; stupeň jejich účinku se řídí podmínkami prostředí. Prakticky se však tyto typy zvětrávání uplatňují v kombinaci. **Fyzikální zvětrávání** je způsobeno mechanickými vlivy. Mezi hlavní faktory fyzikálního zvětrávání patří změny teploty, mechanické působení vody a větrunapř. apod. Při **chemickém zvětrávání** se rozpadlé částice matečné horniny rozkládají – dochází ke změně jejich chemického složení. Tento druh zvětrávání je způsoben převážně vodou, minerálními i organickými kyselinami, humusovými látkami, vzdušným kyslíkem, oxidem uhličitým, apod. **Biologické zvětrávání** podporuje činnost fyzikálních a chemických činitelů. Působením biologických činitelů se vytváří v půdotvorném substrátu organická hmota, potřebná pro další vývoj půdy.

Půda je životním prostředím půdních organismů, stanovištěm planě rostoucí vegetace, slouží k pěstování kulturních rostlin. Je regulátorem koloběhu látek, může fungovat jako úložiště, ale i zdroj potencionálně rizikových látek.

**Složení půd** se liší podle místa odběru i podle hloubky, ze které byl vzorek odebrán (např. půdy humózní, podzolové, hlinité, písčité, jílovité).

Půda tvoří složitý otevřený systém, ale svou schopností autoregulace vnitřních procesů i systém relativně samostatný. Protože zahrnuje všechny tři fáze skupenství (pevnou, kapalnou a plynnou), bývá označována jako třífázový systém (viz Obr. 3.1).



**Obr. 3.1** Schématické složení půd

Pevnou fázi tvoří v půdě půdotvorný substrát, přeměněný půdotvorným procesem v zemitou hmotu. Ta je složena z části minerální a z části organické. Minerálním podílem jsou zbytky hornin, z nichž vznikl matečný substrát, na kterém se půda vytvořila. Organický podíl se skládá se složky mrtvé (**humus**) a složka živé (**edafon**). Živou složku tvoří rostlinné a živočišné organismy.

Kapalná fáze obsahuje jako hlavní součást různé druhy půdní vody. Půdní voda není nikdy chemicky čistá, neboť v ní jsou rozpuštěny různé chemické sloučeniny minerální i organické. Obvykle se v drenážních vodách nachází uhličitany vápníku, hořčíku, draslíku, sodíku, amonných iontů, dále chloridy, sírany, méně dusičnany a fosforečnany. V kyselých půdách se vyskytuje v půdním roztoku



v určitém množství i železo a hliník v rozpustných sloučeninách. Půdní roztok je v podstatě nositelem půdní reakce a důležitým činitelem úrodnosti půdy.

Plynná fáze – půdní atmosféra – je vzduch, který spolu s vodou tvoří stálou součást půdy, v níž vyplňuje všechna místa neobsahující vodu. Na rozdíl od vzduchu atmosférického má jiné kvantitativní složení. Oxid uhličitý je nejvýraznější složkou půdní atmosféry; ornice ho obsahuje 0,1 – 1 %, spodní vrstvy půd 0,3 – 5 %. Zdrojem tohoto oxidu je rozklad ústrojných látek a dýchání mikroorganismů a kořenů v aerobních poměrech. S vodou tvoří kyselinu uhličitou, která je účinným rozpouštědlem řady minerálních sloučenin. Kyslíku bývá v půdě 10 – 20 %. Je nezbytný pro dýchání půdních organismů a pro oxidaci ústrojných i nerostných látek. Dusík je biogenní prvek. V elementární formě je poután mikroorganismy žijícími v půdě volně i symbioticky.

Jako **sediment** je označována usazenina drobných částic, které byly splaveny vodou a unášeny ve formě suspenze. Na částicích bývají sorbovány kontaminanty, které byly obsaženy ve vodě.

Půda se proti ovzduší a vodám vyznačuje omezenou migrací **kontaminantů (polutantů)**. Odpady, ať už úmyslně, nebo neúmyslně uložené, event. vypuštěné do půdy, vedou k znečištění podzemních vod. Dekontaminace půd je velmi složitá a drahá záležitost a proto je třeba ukládat odpady s velkým rozmyslem a na dobře zakládáné řízené skládky, kde je zajištěn minimální průsak.

**Pedochemie** je věda, která se zabývá chemickým složením půd a chemickými procesy v ní. Průměrné prvkové složení půd je uvedeno v následující tabulce (viz Tab. 3.1).

**Tab. 3.1** Průměrné složení půd (hm. %).

Prvek	%	Prvek	%	Prvek	%
Kyslík	49,0	Draslík	1,8	Dusík	0,2
Křemík	33,0	Uhlík	1,4	Fosfor	0,08
Hliník	6,7	Sodík	1,1	Mangan	0,08
Železo	3,2	Hořčík	0,8	Síra	0,04
Vápník	2,0	Titan	0,5	Měď	0,002

Podle zastoupení v zemské kůře se prvky rozdělují na makroelementy a mikroelementy. Makroelementy jsou důležité pro speciální procesy, jako je transport kyslíku, elektronů, atd. Mikroelementy (stopové prvky), jsou všechny ostatní prvky. Dělí se na nezbytné (esenciální) prvky, které jsou nutné pro růst rostlin, a na mikroelementy doplňkové, biochemicky zatím neznámé. Hlavní chemické formy makroelementů a mikroelementů v půdách jsou znázorněny v následujících tabulkách (viz Tab. 3.2 a Tab. 3.3).

**Tab. 3.2** Hlavní chemické formy makroelementů v půdě.

Prvek	Hlavní chemická forma
Draslík	$K^+$
Dusík	$NO_3^-$ , $NH_4^+$
Fosfor	$H_2PO_4^-$ , $HPO_4^{2-}$
Hořčík	$Mg^{2+}$
Kyslík	$O^{2-}$ , $OH^-$
Sodík	$Na^+$
Uhlík	$HCO_3^-$ , $CO_3^{2-}$
Vápník	$Ca^{2+}$
Vodík	$H^+$

**Tab. 3.3** Hlavní chemické formy mikroelementů v půdě.

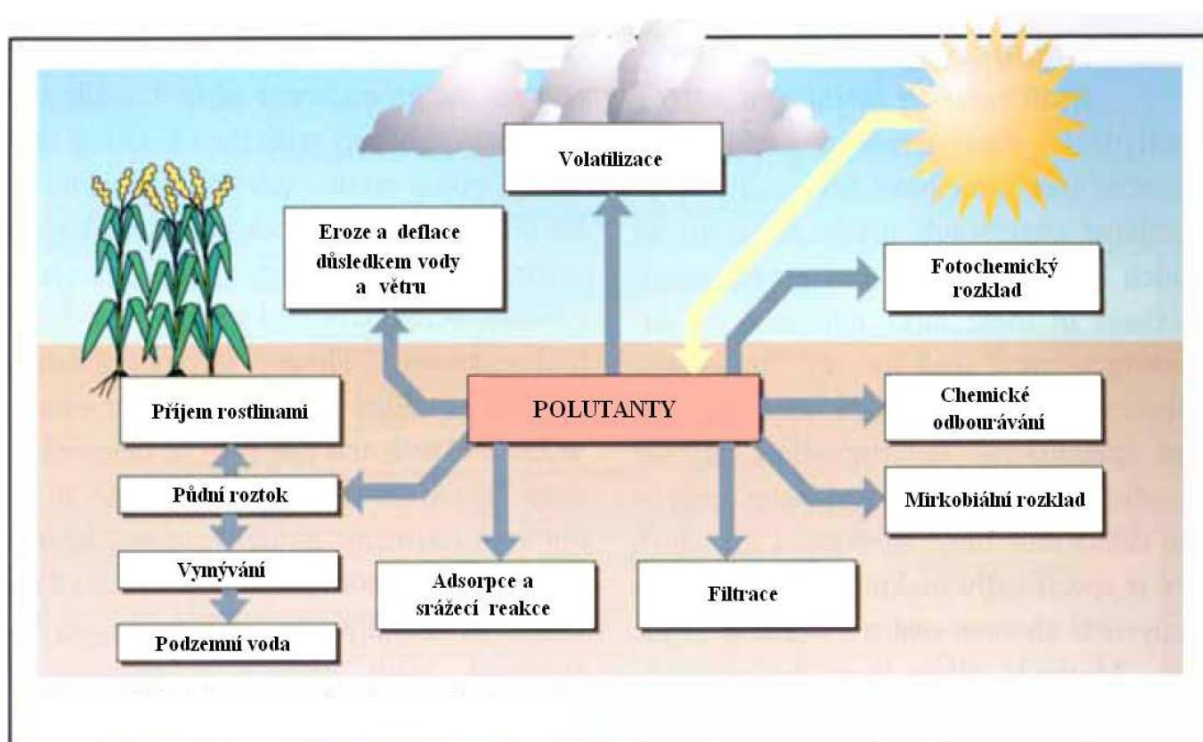
Esenciální prvky	Hlavní chemická forma	Neesenciální prvky	Hlavní chemická forma
Bor	$H_3BO_4$	Hliník	$Al^{3+}$ , $Al(OH)_2^+$
Chlor	$Cl^-$	Kadmium	$Cd^{2+}$
Měď	$Cu^{2+}$	Kobalt	$Co^{2+}$
Železo	$Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$	Olovo	$Pb^{2+}$
Mangan	$Mn^{2+}$	Rtuť	$Hg^{2+}$
Molybden	$MoO_4^{2-}$	Nikl	$Ni^{2+}$
Síra	$SO_4^{2-}$	Selen	$SeO_4^{2-}$
Zinek	$Zn^{2+}$	Křemík	$SiO_2$

Půda má schopnost podle svých specifických vlastností tlumit nepříznivé vlivy hospodaření, průmyslu a dopravy. Z těchto hledisek jsou nejdůležitější **funkce půdy**:

- filtrační, kdy znečišťující látky jsou půdou mechanicky zadržovány. Jedná se hlavně o částice pod 2  $\mu m$ , které mohou být zadržovány v půdách při vsakování vody;
- pufrovací, kdy rozpustné látky jsou imobilizovány adsorpcí na půdu, nebo tvorbou nerozpustných sraženin. Vysokou pufrovací schopnost mají půdy s vysokým obsahem organické hmoty, jílnatých částic oxidů železa a hliníku;
- transformační, (např. mineralizace, oxidace, redukce, biomethylace, fotodestrukce), která je určena především aktivitou její mikrobiální složky. Zejména škodlivé a toxické látky organické povahy mohou být mikrobiální činností mineralizovány až na  $H_2O$ ,  $CO_2$ , či jiné látky anorganické povahy. Naproti tomu mohou být organické škodlivé látky přeměněny na metabolity, které jsou toxičtější, než původní látky.

**Polutantů** v půdách se mohou vázat buď fyzikálně, chemicky nebo biochemicky. Mezi fyzikální mechanismy vazeb polutantů patří sorpce (kovy, karbamáty, atd.). Z chemických vazeb se uplatňují kovalentní, nebo chelátové ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), iontové ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) a srážecí reakce. Biochemické mechanismy spočívají v zabudování nízkomolekulárních organických molekul do málo reaktivních makromolekul, nebo probíhá mikrobiální rozklad.

Mobilita prvků je dána vzájemnými vztahy mezi sorpčními procesy na jílových minerálech, humusu a hydratovaných oxidech (Fe, Mn, Al) a hydrotermickými podmínkami (teplota, vlhkost) dané lokality včetně aktivní mikroflóry. **Koloběh polutantů** v životním prostředí je znázorněn na obrázku (Obr. 3.2).



**Obr. 3.2** Koloběh polutantů v životním prostředí

### 3.2 Legislativa k ochraně půd a metodické pokyny

Obsah toxických kovů v půdách je jedním z důležitých parametrů hodnocení kvality půd. Zatížení půd toxickými prvky je hodnoceno a jsou stanoveny jejich povolené obsahy. Toto hodnocení vychází ze schopnosti půd jako filtračního, transportního a retenčního systému tlumit výrazné výkyvy rovnovážných stavů v půdě a ovlivňovat tak vztahy pedosféra – biosféra a půda – hydrosféra.

V současné době je obsah těžkých kovů v půdách kontrolován stanovením tzv. nejvyšších přípustných koncentrací prvků (NPK). Za tímto účelem jsou stanovovány i hraniční hodnoty prvků v různých surovinách aplikovaných do půdy (kaly, komposty, závlahové vody, apod.). Tato kritéria obecně představují koncentrace prvků, při nichž dochází k určitým poruchám půdních funkcí, nebo

k nadměrnému příjmu toxických prvků rostlinami a posléze začlenění toxických kovů do potravního řetězce.

V České republice je obsah rizikových prvků v půdách náležejících do zemědělského půdního fondu uveden ve vyhlášce Ministerstva životního prostředí č. 13/1994 Sb. (viz Tab. 3.4). Lehkými půdami se rozumí písčité a hlinitopísčité půdy.

Maximálně přípustné hodnoty představují mezní hodnoty prvků, při jejichž překročení vzniká riziko vstupu těchto prvků do potravního řetězce, nebo představuje ohrožení dalších složek životního prostředí.

**Tab. 3.4** Maximální přípustné obsahy rizikových prvků v půdě (mg/kg).

Prvek	Výluh 2 M HNO <sub>3</sub>		Rozklad lučavkou královskou	
	lehké půdy	ostatní půdy	lehké půdy	ostatní půdy
Arsen	4,5	4,5	30	30
Berylium	2,0	2,0	7,0	7,0
Kadmium	0,4	1,0	0,4	1,0
Kobalt	10,0	25,0	25,0	50,0
Chrom	40,0	40,0	100,0	200,0
Měď	30,0	50,0	60,0	100,0
Rtuť	-	-	0,6	0,8
Molybden	5,0	5,0	5,0	5,0
Nikl	15,0	25,0	60,0	80,0
Olovo	50,0	70,0	100,0	140,0
Vanad	20,0	50,0	150,0	220,0
Zinek	50,0	100,0	130,0	200,0



### Shrnutí pojmů podkapitol 3.1 a 3.2

Půda, zvětrávání půdy, složení půd, sediment, kontaminant, funkce půdy.



### Otázky k probranému učivu

- Otázka 3.1 Definujte pojem půda.
- Otázka 3.2 Jaké typy zvětrávání znáte?
- Otázka 3.3 Jaké je složení půd?
- Otázka 3.4 Která vyhláška uvádí limitní obsahy kovů v půdách?

### 3.3 Vzorkování půd

Půda sama o sobě je heterogenní systém a v důsledku omezené migrace je znečištění v půdě lokální (ojediněle plošnou) záležitostí – na rozdíl od vod a ovzduší, kde kontaminace bývá homogenní. Tudíž ve vodách a v ovzduší postačuje odebrat malý počet vzorků ze sledované lokality, na rozdíl od půd, kde zjištěná kontaminace závisí na přesném místě odběru a tedy je nutné odebírat velký počet vzorků s přesným zakreslením místa a hloubky odběru.

Způsob odběru vzorků půdy je určen mnoha kritérii, jedním z nich je způsob využití půdy a druh pozemku. Výraznější rozdíly jsou mezi půdami zemědělskými a lesními. Lesní půdy jsou specifické rozdělením nadložních humusových horizontů; odběr vzorků pak musí toto rozdělení zohlednit. Také v rámci zemědělských půd jsou významné rozdíly, například mezi půdami ornými a travními porosty.

Způsob odběru vzorků je dán především účely, pro které je vzorek odebírán. Obecně je lze charakterizovat následovně:

- Vzorkování jako součást samostatných monitorizačních programů.
- Vzorkování pro stanovení obecných vlastností půdy, zlepšení půdních vlastností a stanovení maximálních zátěží (především pro účely využití v zemědělství).
- Vzorkování pro přípravu a sestavení půdních map a klasifikace půd.
- Vzorkování jako součást administrativních, legislativních a regulativních procesů při ochraně a využití půdy.
- Vzorkování jako součást analýzy rizik a rekultivačních a remediačních postupů.

Z hlediska sledovaných vlastností půd se provádí:

- Vzorkování pro stanovení chemických vlastností půd.
- Vzorkování pro stanovení fyzikálních vlastností půd.
- Vzorkování pro stanovení biologických vlastností půd.
- Vzorkování ostatních materiálů (matric) v souvislosti s průzkumem půd.

Vzhledem ke značné variabilitě způsobu odběru vzorků neexistuje závazná legislativní úprava odběru vzorků půd. K dispozici jsou obecné zásady odběru vzorků půd, například již letitá norma ČSN 46 5331 (norma zrušena k 1. 1. 2002) „Všeobecné požadavky na odber vzoriek“, případně EN ISO 17025 „General requirements for the competence of testing and calibration laboratories“ (ČSN EN ISO/IEC 17025 Posuzování shody - Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří), ve kterém je uvedeno, že každá laboratoř by měla mít svůj vlastní standardizovaný postup, pokud není k dispozici obecný legislativní postup, nebo obecně přijatá

metodika, která odpovídá požadavkům. K dispozici jsou také metodické pokyny pro vzorkování půd vydané subkomisí ISO TC/190 SC02, ty se však vztahují k blíže vymezeným účelům.

Přesto lze pro účely odběru vzorků zemědělských půd vymežit alespoň některé základní postupy. Odběry se provádějí:

- Z humusového horizontu (orniční u orných půd, drnový u travních porostů).
- Z podorničních horizontů (respektive horizontů následných pod humusovým horizontem).
- Z hlubších horizontů půdního profilu, například z minerálního horizontu rozpadu půdotvorného substrátu.

#### Vlastní vzorky se odebírají jako:

- Neporušené – odběr pro stanovení fyzikálních charakteristik půd, např. pomocí „Kopeckého válečků“ nebo speciálního nářadí (pevná rozebíratelná jádra, odběrové rukávce, apod.).
- Porušené – odběr vzorků pro chemické analýzy atd., vrtáky, sondovací tyče („sondyrky“), rýč, atd.

**Neporušený** půdní vzorek (viz Obr. 3.4) slouží k určení základních fyzikálních vlastností půdy. Lze určit nejen hmotnostní, ale především objemový poměr pevné, kapalné a plynné fáze půdy. Neporušený znamená, že půda se nachází ve svém přirozeném uložení. Pro odběr se používají nerezavějící ocelové válečky o známém objemu s břitem na spodním konci, tzv. Kopeckého válečky. Jedná se o kovové odběrové válečky (např. 100 ml, z nerezové oceli) s víčky, dále je zapotřebí odběrová hlava, příklepová nebo gumová palička a nůž (viz Obr. 3.3).

Půda pro odběr válečků by měla být pokud možno v přirozeném stavu, tj. nepošlapaná, aby nebyla ovlivněna objemová hmotnost půdy. Válečky se nejlépe odebírají, pokud je půda přiměřeně vlhká, odběr přemokřené či přesušené půdy může vést k chybným výsledkům. Váleček je třeba zatlačit opatrně, rovně, s minimálním rozrušením půdy. Pokud možno omezit použití paličky na minimum a snažit se zatlačit váleček jen rukou. Po zatlačení je třeba opatrně odstranit okolní zeminu a potom váleček vyrýpnout, přebytečnou zeminu pečlivě seříznout ostrým nožem. Při odběru více válečků v bezprostřední blízkosti se nejprve zatlačí všechny potřebné válečky a pak se teprve vyrýpnou. Vždy se odebírají minimálně 4-5 válečků pro zajištění reprezentativních hodnot. Pokud část zeminy ze vzorku vypadne, nebo se v rovině seříznutí nachází větší kamínek, je třeba odběr opakovat.

**Porušený** půdní vzorek (Obr. 3.6) je nejběžnější způsob vzorkování půdy v pedologii a navazujících oborech. Existuje několik způsobů odběru, výběr toho nejvhodnějšího vždy záleží na konkrétním účelu vzorkování půdy. Pro odběr porušených půdních vzorků ve větším množství z kopané sondy, nebo přímo z povrchu půdy se používá lopatka. Sondýrka se použije, pokud je

zapotřebí pouze malé množství vzorku, např. pro stanovení vlhkosti gravimetrickou metodou. Sondýrkou lze odebírat vzorky půdy z různých hloubek, ovšem množství odebraného vzorku je omezeno velikostí sondýrky; slouží k orientačnímu určování (např. vymezení hranic půdních okrsků).

Pro odběr dostatečného množství vzorku bez nutnosti kopat sondu slouží tzv. Edelmanovy vrtáky o různých průměrech (viz Obr. 3.5). Dále existují různé typy půdních vrtáků pro speciální použití, např. spirálový vrták pro vzorkování kamenitých půd, nebo vrták typu "Riverside" pro odběry drolivých a písčitých půd.



**Obr. 3.3** Zařízení na odběr neporušeného půdního vzorku



**Obr. 3.4** Neporušený půdní vzorek



**Obr. 3.5** Sondýrka (vlevo) a půdní vrtáky (vpravo) pro odběr porušeného půdního vzorku

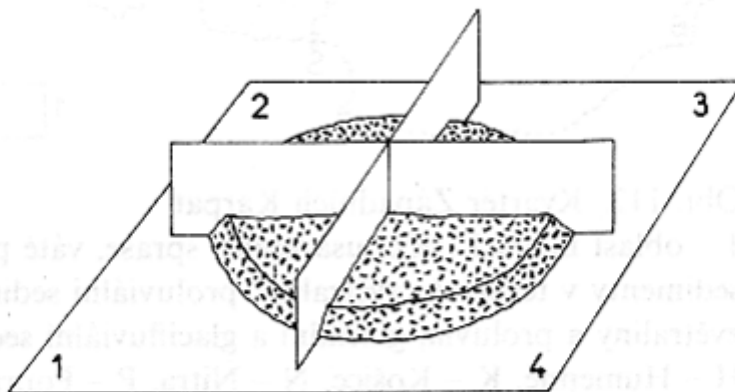


**Obr. 3.6** Porušený půdní vzorek



Výše uvedené **terénní vzorky** jsou poměrně velké. Obvykle se dobře promísí přímo v terénu a dále se z nich kvartací vytvoří **laboratorní vzorky**.

**Kvartace** (viz Obr. 3.7) je proces získávání reprezentativního vzorku syké povahy. Provádí se důkladným smísením vzorku a rovnoměrným uložením na rovnou plochu. Následně je úhlopříčkami rozdělen na čtyři části, pomyslné trojúhelníky. Vždy protilehlé části jsou odstraněny a zbylé dvě části smíchány. Kvartace se několikrát opakuje.



**Obr. 3.7** Schématické zobrazení kvartace

Laboratorní vzorky jsou poté rozděleny na několik **analytických vzorků**, podle počtu požadovaných analýz.

Mezi hlavní **zásady postupu odběru půdních vzorků** patří existence odběrového plánu, který musí být vypracován v rámci konkrétních projektů (zohlední požadavky a možnosti projektu).

**Odběrový plán** zahrnuje:

- vzorkovací schéma (cílené vzorkování, systematické vzorkování, náhodné vzorkování),
- typ vzorku, hloubku odběru,
- techniku vzorkování, periodu a čas vzorkování,
- balení, přepravu, způsob uchování vzorku, dokumentaci.

Odběr vzorků musí být důkladně zdokumentován. Dokumentace odběru vzorků zahrnuje označení vzorku štítkem na vzorkovnici (číslo vzorku, jméno vzorkaře, místo, datum a hodina odběru) a dále musí být proveden zápis v deníku vzorků. Deník vzorků musí obsahovat:

- účel vzorkování,
- odběrové místo (odkazy na mapu, fotografie, atd.),
- jméno a adresa kontaktní osoby na místě,

- typ vzorku, počet a velikost odebraných vzorků,
- označení vzorků,
- datum a hodina odběru,
- distribuce vzorků do laboratoří, způsob přepravy,
- měření prováděná na místě (teplota, pH), další okolnosti,
- jméno osoby provádějící odběr, podpis.

Dokumentace odběru vzorků dále zahrnuje:

- záznam o další manipulaci se vzorkem (osoby, v jejichž držení vzorek byl, za jakým účelem, po jakou dobu),
- požadavek na analýzu vzorku: obsahuje údaje z deníku vzorků a dále údaje doplněné při převzetí vzorku v laboratoři,
- osoba převírající vzorek,
- číslo vzorku podle laboratorní knihy vzorků,
- datum převzetí vzorku,
- seznam požadovaných analýz,
- přidělení vzorku analytikovi,
- průvodní list, případně protokol o odběru vzorku.

Odebrané vzorky se **přepravují** v uzavřených sáčcích nebo nádobách, v případě odběrů vzorků pro stanovení mikrobiálních charakteristik nebo analýzy těkavých látek, je nutné vzorky chladit nebo zmrazit.

**Archivace** vzorků půd se provádí po jejich zpracování na jemnozem (vysušení vzorků a přesátí sítem 2 mm); vlastní archivace je možná v uzavřených sáčcích, nebo lépe nádobách.



### Shrnutí pojmů podkapitoly 3.3

Vzorkování půd, neporušený a porušený vzorek, kvartace, přeprava a archivace vzorků půd



### Otázky k probranému učivu

- Otázka 3.5 Podle čeho zvolíte způsob vzorkování půd?
- Otázka 3.6 Jaký je rozdíl mezi neporušeným a porušeným půdním vzorkem?
- Otázka 3.7 Co je to kvartace, jak se provádí?
- Otázka 3.8 Co zahrnuje odběrový plán?
- Otázka 3.9 Jak se vzorky půd archivují?

## 3.4 Vlastnosti půd

### 3.4.1 Sušina, obsah vody ve vzorku a hmotnostní vlhkost

Stanovení sušiny a obsahu vody ve vzorku vychází z normy ČSN 72 1110 z roku 1959 (nahrazenou sérií norem 72 01 Základní postup rozboru silikátů – 72 0100 až 72 0121, aktualizovaných v roce 2009) a hmotnostní vlhkosti podle ČSN ISO 11465 z roku 1998: Kvalita půdy - Stanovení hmotnostního podílu sušiny a hmotnostní vlhkosti půdy - Gravimetrická metoda.

Procento **sušiny** udává, kolik gramů vody je ve 100 g právě analyzovaného vzorku. Obsah sušiny se určí odečtením okamžitého obsahu vody v analyzovaném půdním vzorku od 100 g až po vysušení vzorku do konstantní hmotnosti. Vzhledem k tomu, že volná půdní voda je voda odstranitelná při 105 °C, sušení se provádí právě při této teplotě po dobu čtyř hodin.

Souvisejícím parametrem při stanovování sušiny je **hmotnostní vlhkost**. Určuje se gravimetricky z fyzikálního válečku a je dána procentuálně vyjádřeným poměrem hmotnosti vody k hmotnosti konstantně vysušeného vzorku; tzn., kolik gramů vody připadá na 100 g do konstantní hmotnosti vysušené půdy.

Stanovení sušiny v půdě je velmi důležité, protože obsah volně vázané vody (tj. součtu obsahů vody adsorpční, vody kapilární a vody gravitační, resp. vody, která se neúčastní chemických reakcí) je zcela rozdílný jak v různých vzorcích, tak i ve vzorku odebraném ze stejného místa v různých časových odstupech.

Vlastní stanovení lze provádět buď ve fyzikálním válečku, nebo pomocí hliníkové vysoušecí misky. Používá-li se vysoušečka, jsou daná stanovení započata přímo v terénu a to oděrem směsného vzorku přímo do tohoto obalu.

Příkladem hodnocení půd je níže uvedená tabulka (Tab. 3.5), ve které je uvedeno hodnocení hmotnostní vlhkosti půd lesních.

**Tab. 3.5** Hodnocení hmotnostní vlhkosti lesních půd.

Lehké půdy	Střední půdy	Těžké půdy	Půdní horizont
<i>Hmotnostní vlhkost w (hm. %)</i>			
2-4	4-8	8-15	suchý
4-8	8-15	15-25	mírně vlhký
8-12	15-25	25-35	čerstvě vlhký
12-18	25-35	35-45	vlhký
18-30	35-45	45-55	mokrý
více než 30	více než 45	více než 55	zbahnělý

Pracovní postup tohoto stanovení je uveden na konci kapitoly (viz Úloha 3.1).

### 3.4.2 pH půd

pH půdy se stanovuje podle různých metodik. V této studijní opoře bude vysvětlen postup podle ČSN ISO 10390. Metoda je použitelná pro pevné vzorky (půdy, kaly, sedimenty, organická hnojiva).

Principem stanovení je, že mezi vyluhovacím roztokem a vzorkem dojde k ustavení rovnováhy mezi ionty vodíku v roztoku a ionty vodíku vázanými v sorpčním komplexu vzorku. Aktivita iontů vodíku se měří v suspenzi vzorku skleněnou iontově selektivní elektrodou.

pH je definováno jako záporný dekadický logaritmus číselné hodnoty aktivity vodíkových iontů vyjádřené v mol/l.

pH půdy se stanovuje tak, že se nejprve připraví půdní suspenze. Do vhodné nádoby se dávkuje 10 g upraveného půdního vzorku, přidá se 50 ml destilované vody (pětinásobek navážky), roztok chloridu draselného nebo chloridu vápenatého. Za pomoci mechanické třepačky se suspenze intenzivně 5 min. míchá. Po nejméně 30 min. stání (max 24 hod.) se provede měření.

V kontaminovaných půdách, půdách karbonátových, nebo čerstvě vápněných, nemusí být dosaženo rovnováhy ve výše uvedeném čase. V takových případech je vhodné provést měření nejméně pro dvě různé doby mezi 2 a 24 hodinami stání. V poznámce je třeba uvést, že získaná hodnota je nestabilní.

Sušení vzorků může významně ovlivnit pH vzorku, proto se nesmí vzorek sušit při teplotě vyšší než 40 °C. V půdách obsahující sulfidy dochází sušením k významnému snížení naměřené hodnoty pH.

Vlastní měření pH se provádí pomocí pH metru. Přístroj se uvede do provozu podle doporučení výrobce. Kalibrace se provádí na nejméně dva tlumivé roztoky. Rozdíl teplot mezi tlumivými roztoky a půdní suspenzí by neměl být vyšší než 1 °C. Suspenze se těsně před měřením intenzivně promíchá. Odečet hodnoty pH se provede po ustálení na dvě desetinná místa. Údaj je považován za stabilní, pokud změna pH za 5 sekund není vyšší než 0,02 jednotek pH. Doba potřebná pro dosažení rovnováhy je zpravidla 1 min., nebo méně.

Ustálení hodnoty pH je závislé na více faktorech:

- hodnota pH (pro vyšší hodnoty pH je obtížnější dosáhnout ustálení),
- stav skleněné elektrody (rozdíly mezi výrobci, mezi elektrodami, stáří elektrod),
- vliv matrice (ve vyluhovacím roztoku chloridu draselného, nebo chloridu vápenatého, se dosáhne ustavení dříve než ve vodné suspenzi),
- rozdíly v hodnotách pH měřených po sobě,
- u vzorků s vysokým obsahem organické hmoty se projevuje tzv. **suspenzní efekt**,

- při měření alkalických půd dochází k absorpci oxidu uhličitého a ustálení je velmi problematické.

Hodnota pH je vypočtena automaticky na základě provedené kalibrace pH-metru. Hodnota změřeného pH se odečítá přímo z displeje pH-metru. Výsledek je automaticky korigován na teplotu (25 °C). Výsledky se udávají jako bezrozměrné číslo, které se obvykle zaokrouhluje na dvě desetinná místa.

Pracovní postup tohoto stanovení je uveden na konci kapitoly (viz Úloha 3.2).



### **Shrnutí pojmů podkapitoly 3.4**

Sušina, hmotnostní vlhkost, pH půd



### **Otázky k probranému učivu**

- Otázka 3.10 Co je to sušina a jak se stanovuje?
- Otázka 3.11 Co je to hmotnostní vlhkost a jak se stanovuje?
- Otázka 3.12 Jaký je princip a postup stanovení pH v půdě?

### 3.5 Přijatelné živiny v půdách

Jako přijatelné živiny v půdách jsou souhrnně označovány P, K, Mg, Ca.

**Živiny** v půdě jsou jednak ve formě půdního roztoku (v iontové formě) a dále v tuhé fázi ve vazbách: jako soli adsorbované, popř. výměně vázané na povrchu minerálních a organických sorbentů, fixované v jílových minerálech, vázané v organické hmotě, v biomase, nebo v krystalové mřížce silikátů.

Celkový obsah živin v půdě je poměrně vysoký a u různých půd rozdílný. Proces zpřístupňování živin je nazýván **mobilizací**, kterou lze charakterizovat jako přechod určité živiny z nerozpustné nebo obtížně rozpustné do rozpustnější formy, a tím i lehčeji přijatelné pro rostliny. Při těchto procesech se snižuje pevnost vazby živin v tuhé fázi půdy, případně živina může přecházet až do půdního roztoku. Mineralizaci označujeme proces uvolňování živin při mikrobiálním rozkladu organických látek, při němž se prvky (živiny) obsažené v organické hmotě uvolňují a vracejí zpět do koloběhu látek v půdě. Opačným procesem je **imobilizace**. Pojem zvětrávání se označují procesy změn minerálů a hornin na zemském povrchu probíhající při jejich styku s atmosférou, hydrosférou, nebo biosférou.

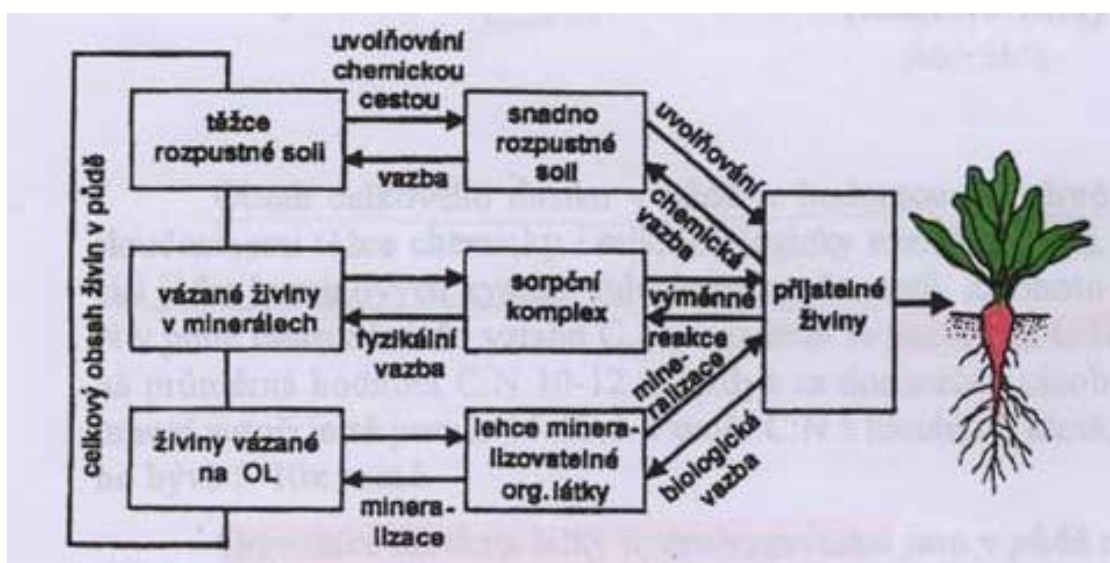
V půdě probíhají výše uvedené procesy současně. Výsledkem těchto složitých rozkladných i syntetických reakcí je **živinný režim** půdy. Tento pojem definuje rovnovážný stav v půdě, který je výslednicí reakcí směřujících ke zvýšení mobility, a tím i zpřístupnění živin pro rostliny, a k nežádoucímu trvalému, nebo přechodnému snižování množství přístupných živin.

**Přístupné živiny** tvoří jen malou část z celkového obsahu živin v půdě a obsahují jen několik desetin až 1 % z veškerého obsahu. Tento malý podíl představují hlavně živiny rozpuštěné v půdním roztoku, živiny poutané v sorpčním půdním komplexu a živiny vázané v půdě ve sloučeninách rozpustných ve slabých kyselinách ( $H_2CO_3$ ) nebo zásadách. Přístupné živiny se prakticky stanovují při agrochemickém zkoušení půd (AZP). Přijatelné živiny se charakterizují jako podíl (část) živin přístupných, který je určen jejich rozpustností ve vodě (přesněji v půdním roztoku), ale i podmínkami příjmu a příjmovou schopností rostlin. Zbývajících 99 i více procent všech živin v půdě je vázáno více či méně pevně v minerálním, organominerálním a organickém podílu půdy a tvoří „rezervu“ živin pro rostliny. Stupeň mobilizace této rezervy do stavu přístupného pro rostliny závisí na pH prostředí, velikosti částic a pevnosti jejich krystalových mřížek, na poloze iontů uvnitř a kolem mřížky krystalů, na průběhu mineralizace, na intenzitě zvětrání pod vlivem povětrnostních podmínek, apod.

Intenzita přeměn minerálů způsobená samotnými povětrnostními podmínkami je v podmínkách středoevropských půd nízká. Povětrnostní podmínky hrají však významnou roli při uvolňování živin z organického podílu půdy, zejména pokud jde o dusík, síru a fosfor. Nepřímo

ovlivňují živinný režim také ztráty živin vyplavením, volatilizací (těkáním), erozí. Živinný režim půd je závislý na charakteru sorpce (jíl, humus), mikrobiální a makrobiální aktivitě v půdě, pH, poměru vody a vzduchu v půdě, obsahu makro- a mikroživin a na stupni rozložitelnosti organických látek v půdě.

Živinný režim půd (Obr. 3.8) je tedy závislý na zrnitosti půdy, ovlivňuje ho půdní druh, charakter sorpce a iontové výměny v půdě, kvalita jílovitých a humusových koloidů v půdě, makrobiální a mikrobiální aktivita půdy, pH, poměry mezi vodou a vzduchem v půdě, obsah makro- a mikroživin v půdě a obsah a stupeň rozložitelnosti půdní organické hmoty.



**Obr. 3.8** Schéma základních forem živin v půdě

Před vlastním stanovením přijatelných živin v půdách je nutno připravit půdní extrakt. V laboratořích se používají tyto 4 typy extraktů:

- příprava půdního extraktu dle Mehlicha II,
- příprava půdního extraktu dle Mehlicha III,
- příprava půdního extraktu dle Göhlera,
- příprava půdního extraktu dle Gillmana.

Použití půdního extraktu dle Mehlicha II je vhodné pro všechny typy půd, ale má určitá omezení při stanovení obsahu fosforu v karbonátových půdách. Půdní extrakt dle Mehlicha III se používá při stanovení v kyselých až neutrálních půdách. Půdního extrakty dle Göhlera a Gillmana jsou bez omezení využitelné pro všechny upravené vzorky půd. Některé postupy přípravy extraktů jsou uvedeny na konci této kapitoly (viz Úloha 3.3).

### 3.5.1 Fosfor

V půdě je podle různých autorů obsaženo průměrně 0,1 hm. % **fosforu**. Do půdy se dostává fosfor z matečných hornin a rozkladem organických zbytků. Primárním zdrojem fosforu jsou poměrně málo rozpustné minerály. Mezi ně patří např. fosforit –  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ , apatit –  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2$ , nebo vivianit –  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Fosfor je v půdě přítomný ve dvou základních formách – organické a minerální. **Organického fosforu** je 30 až 50 hm. % z celkového množství fosforu v půdě. Je převážně obsažen v rytinu (m-inositol-hexafosfát) a fosfolipidech (látky podobné tukům), nukleových kyselinách (složitě vysokomolekulární sloučeniny, důležité pro funkci buněk, hlavně buněčného jádra, např. DNA – kyselina deoxyribonukleová, RNA – kyselina ribonukleová) a inositolfosfátech (estery kyseliny fosforečné s vícesytnými cyklickými alkoholy). Fytin je chemicky velmi málo reaktivní a půdou téměř nemigruje. Pojmem **minerální fosfor** jsou označovány anorganické sloučeniny, ve kterých je ortofosforečnanový anion ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) vázán především na železo a hliník v půdách kyselých a na vápník v půdách zásaditých. Minerální sloučeniny fosforu v půdě jsou převážně nerozpustné. Pouze část celkového fosforu v půdě je rozpuštěna v půdním roztoku. Rozpustného fosforu je velice málo, asi 1 % z celkového fosforu v půdě a jeho koncentrace v půdním roztoku bývá 0,1 až 1 mg/l. Ze všech hlavních živin nutných k růstu rostlin je koncentrace fosforu v půdním roztoku nejnižší. Část rozpuštěného fosforu může být vysrážena jako sekundární minerály, nebo přeměněna na vázané formy. Současně s těmito procesy fosfor z půdního roztoku spotřebovávají půdní organismy a kořeny rostlin a zůstává delší či kratší dobu zabudován v organické hmotě. Forma fosforu, kterou rostliny a mikroby přijímají, je ortofosforečnanový anion.

#### Stanovení fosforu spektrofotometricky

Fosfor se stanoví v půdním extraktu spektrofotometricky jako fosfomolybdenová modř. Fosfomolybdenový komplex se redukuje chloridem cínatým na fosfomolybdenovou modř, zbarvení se stabilizuje přidávkem roztoku síranu hydrazinu. Intenzita modrého zbarvení se měří fotometricky proti slepému vzorku při vlnové délce 660 nm.

### 3.5.2 Draslík

**Draslík** patří mezi nejdůležitější stavební živiny ve výživě rostlin. Zásoba přijatelného draslíku v půdách klesá a draslík se postupně stává dalším limitujícím prvkem výnosu a kvality produktu. Při současném omezeném hnojení statkovými hnojivy (např. hnůj), případně organickými (např. kompost) a minerálními hnojivy, dochází k odčerpání draslíku z půdy, které bilančně přesahuje vstupy, což má za následek snižování obsahu přístupného draslíku v půdě. S klesajícím hnojením se na všech druzích půd zastavil nárůst kategorií s vysokým a velmi vysokým obsahem přístupného draslíku



a začal přechod do nižších kategorií zásobenosti. Dlouhodobý bilanční deficit v používání draselných hnojiv naznačuje zvýšené čerpání draslíku z půdy, čímž se snižuje její úrodnost. Snahou by mělo být takové hnojení draslíkem, aby nedocházelo k trvalému deficitu v půdě, které by následně ohrožovalo produkci rostlin.

Draslík nacházející se v půdě v různých sloučeninách, je možno z hlediska přístupnosti pro rostliny a druhu vazby rozdělit na draslík nevýměnný, výměnný a rozpustný.

Jako **nevýměnný draslík** jsou označovány všechny sloučeniny obsahující draslík, z nichž ho nelze vytěsnit roztoky neutrálních solí. Tento podíl tvoří více než 95 % z veškerého K v půdě. Výměnný draslík jsou ionty  $K^+$ , vázané fyzikálně chemickou sorpcí na povrchu půdních koloidů, odkud mohou být vytěsněny roztoky neutrálních solí. Draslík vodorozpustný se v půdě představuje především ve vodě rozpustné draselné soli ( $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $K_2CO_3$ , apod.).

- **Stanovení draslíku atomovou emisní spektrometrií (AES)**

Množství draslíku se stanovuje v půdním extraktu atomovou emisní spektrometrií, kdy po termické excitaci atomů draslíku v plameni acetylen – vzduch dochází k vyzáření charakteristického kvanta. Intenzita charakteristického záření je úměrná koncentraci draslíku.

### 3.5.3 Vápník a hořčík

Celkový obsah **vápníku** vykazuje značné rozdíly a pohybuje se mezi 0,15-6 %, i když střední obsah je odhadován na 2 %. Nejméně vápníku obsahují půdy písčité v humidnějších oblastech a nejvíce naopak půdy karbonátové. V půdě se vápník vyskytuje v různých formách:

Vápník nevýměnný – v této formě se nachází jako stavební složka krystalové mřížky některých těžce rozpustných horninotvorných nerostů. Jsou to především alumosilikáty vápenaté (anorthit), apatity a v malé míře i některé jílové minerály (montmorillonit). Vápník vázaný v krystalové mřížce je uvolňován jen velmi pomalu v průběhu zvětrávacích procesů a má tedy pro bezprostřední výživu rostlin malý význam.

Výměnný vápník představuje v půdě asi 1-2 hm. % vápníku nevýměnného, ale přitom jeho množství činí v sorpčně nasycených půdách 60-80 hm. % všech výměnných kationtů. Výměnný vápník je poután hlavně fyzikálně chemicky na povrchu půdních koloidů, a to úměrně jejich sorpční kapacitě. Organické koloidy adsorbují relativně více  $Ca^{2+}$  než koloidy minerální, z nich jílové minerály typu 2:1 (montmorillonit) více než jílové minerály typu 1:1 (kaolinit).

Poměrně malý podíl vápníku v půdě je ve formě sloučenin rozpustných ve vodě, představované solemi vápníku a anionty některých kyselin (chloridy, dusičnany),  $Ca(HCO_3)_2$ ,

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , ve vodě rozpustnými Ca-cheláty, rozpustným podílem  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ , apod. Obsah  $\text{Ca}^{2+}$  je v půdním roztoku v rovnováze s výměnným vápníkem a s obsahem  $\text{CaCO}_3$  pevné fáze půdy.

**Hořčík** je v půdě obsažen ve velmi rozdílných koncentracích a v různých formách. Průměrný obsah veškerého hořčíku činí asi 0,4-0,6 hm. % a je závislý především na minerálním složení mateční horniny. Nevýměnný hořčík je obsažen v nejrůznějších primárních a sekundárních minerálech. Z primárních minerálů je hořčík uvolňován velmi pozvolna jejich postupným zvětráváním. Z 90-95 % je hořčík obsažen v silikátech, alumosilikátech, pyroxénech, biotitu, serpentinu aj. Současně s rozkladem silikátů probíhá v půdě i proces opačný. Výměnný hořčík tvoří nejvýznamnější část přijatého Mg pro rostliny. Jeho podíl v sumě vázaných kationtů činí 10-15 hm. % z celkově sorbovaných iontů a schopnost sorpce je vyšší než u K a nižší než u Ca. V rozpustné formě je hořčík v různých solích, jako  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  aj., tvořících součást půdního roztoku, z něhož může být ion  $\text{Mg}^{2+}$  rostlinami přijímán. Může však také přecházet (obdobně jako K) do krystalové mřížky některých minerálů (montmorillonit) a stát se tak pro rostliny nepřijatelným.

- **Stanovení vápníku a hořčíku atomovou absorpční spektrometrií (AAS)**

Obsah vápníku a hořčíku se po naředění extraktu měří metodou AAS v plameni acetylen - vzduch. Interference se odstraňují přidávkem nadbytku lanthanu. Vyhodnocení signálu se provádí metodou kalibrační křivky.

Postupy stanovení přijatelných živin v půdě v laboratoři jsou uvedeny na konci této kapitoly (viz Úloha 3.4).



### **Shrnutí pojmů podkapitoly 3.5**

Živiny v půdách, živinný režim půdy, půdního extrakt, fosfor, draslík, vápník, hořčík.



### **Otázky k probranému učivu**

- Otázka 3.13 V jakých formách jsou v půdách vázané živiny, o které prvky se jedná?
- Otázka 3.14 Definujte živinný režim půdy.
- Otázka 3.15 Jaké typy půdních extraktů se pro stanovení přijatelných živin používají?
- Otázka 3.16 Jak se přijatelné živiny v půdách stanovují?

### 3.6 Kontaminanty v půdách

Kontaminace půdy je často způsobena lidskou činností. Tento typ kontaminace obvykle vzniká protržením podzemních zásobníků, používáním pesticidů, prosakováním kontaminovaných povrchových vod do podzemních vrstev, vyluhováním odpadů ze skládek, nebo přímým vypuštěním průmyslových odpadů do půdy.

**Lokální kontaminace** je způsobena především průmyslovými aktivitami, jako je těžba a zpracování nerostů, ukládání odpadů, ale též haváriemi s úniky toxických látek. U zemědělské půdy jsou zdroje lokální kontaminace v aplikaci hnojiv a kalů ČOV. Je odhadováno, že v zemích EU existuje 300 000 až 1 500 000 takto kontaminovaných míst. Velký rozsah odhadu kontaminace je dán nejednotností v definici kontaminovaného místa. EEA (European Environmental Agency) odhaduje celkové náklady na čištění kontaminovaných míst v Evropě na 59-109 mld. Euro.

**Difúzní kontaminace** je způsobena atmosférickou depozicí látek průmyslem a dopravou emitovaných látek podléhajících dálkovému přenosu a plošnými zemědělskými a průmyslovými praktikami (aplikace odpadních kalů, hnojiv a pesticidů). Depozice polutantů přináší do půd především rizikové prvky a persistentní organické polutanty.

Podle typu se kontaminanty dělí na anorganické, organické a radioaktivní.

#### 3.6.1 Anorganické kontaminanty

Lidskou činností (např. těžba a zpracování kovů) jsou do životního prostředí vnášeny prvky, jejichž přítomnost v takové míře a podobě není v životním prostředí přirozená (ačkoli některé z nich se řadí mezi nutné stopové prvky) a organismy nemají mechanismy k jejich vylučování. Tyto prvky (případně sloučeniny) se ve tkáních hromadí a působí toxicky. Nejčastější kontaminanty jsou Hg, Pb, Cd, resp. další těžké kovy Cu, Zn, Cr, Mn, Fe, Ni, ale i Ag, Sn, Mo, Rh, Pd, Au, Bi, Pt a některé polokovy jako As, Se a Sb, Te.

Toxicita těchto prvků je závislá na formě jejich přítomnosti (roztoky anorganických sloučenin, kovový prach, organokovové sloučeniny).

#### Rtuť

Průměrný obsah rtuti v půdách je 0,02-0,2 mg/kg. Obsah Hg v půdách je dán především pedogenetickými procesy a může se vyskytovat ve třech formách:

- elementární Hg - těžká a slabě rozpustná ve vodě,
- dvojmocná anorganická forma ( $\text{Hg}^{2+}$ ) - vyznačuje se vysokou afinitou k mnohým organickým a anorganickým ligandům, speciálně obsahují-li sirmé funkční skupiny,

- methylrtuť ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ), nebo dimethylrtuť - představuje sloučeniny s vysokou perzistencí v prostředí.

Rozdělení forem rtuti v půdách je závislé na půdní reakci a redox potenciálu. Kationtová forma může být snadno sorbována půdními koloidy. Dvojmocná rtuť je rychle a silně vázána na organickou hmotu a anorganické složky. Je též poutána na povrchu jílových minerálů a hydratovaných oxidů Fe a Mn.

V případě mikrobiální methylace Hg v půdách mají methylované sloučeniny vyšší tenzi par a jsou dobře těkavé. Proto hlavní podíl rtuti z půdy volatilizuje do atmosféry, odkud se může dostávat do potravního řetězce, nebo se znovu vracet srážkami do půdy.

Hlavním zdrojem kontaminace půd rtutí jsou imise způsobené spalováním uhlí, ke zvýšené koncentraci Hg v půdě může dojít také po aplikaci čistírenských kalů a jako možný zdroj je uváděna také aplikace NPK hnojiv a používání fungicidů vyrobených na bázi rtuti (pokud jsou ještě povoleny).

### **Olovo**

Za průměrný obsah olova v půdách je považováno 5-50 mg Pb/kg a za přirozený obsah 2-300 mg.kg<sup>-1</sup>. Běžně se vyskytuje v rozmezí 10-20 mg/kg.

Olovo se vyznačuje výraznými chalkofilními vlastnostmi, a proto se v přírodních podmínkách vyskytuje zejména v galenitu - PbS. Protože má podobný iontový poloměr jako křemík a draslík, nachází se také v krystalových mřížkách různých draselných nerostů, jako jsou živce a slídy. V půdě se olovo nachází zejména ve formě  $\text{Pb}^{2+}$ , je však známa i jeho čtyřmocná forma. Tvoří celou řadu různých minerálů, které jsou poměrně špatně rozpustné ve vodě. Nejvíce je zastoupeno v kyselých vyvěřelých horninách (10-30 mg/kg), směrem k ultrabazickým horninám jeho obsah klesá.

V půdě je olovo velmi málo pohyblivé. Je to dáno tím, že soli olova jsou většinou málo rozpustné a kromě toho také proto, že olovo je dobře poutáno jílovými minerály i humusovými látkami. Přesto je upozorňováno na to, že imobilitu olova nelze přeceňovat, protože za přítomnosti chelátů jako transportních systémů může pohyblivost olova překvapivě narůstat.

Olovo se hromadí převážně v humusovém horizontu. Sorpce olova humusem je pevnější než jílovými minerály. Fulvokyseliny mohou naopak olovo chelatizovat a zvyšovat tak jeho pohyblivost v půdě a přijatelnost rostlinami. Na sloučeniny olova je nejbohatší vrchní padesátimilimetrová vrstva půdy a s přibývajícím hloubkou obsah Pb klesá. Olovo se váže převážně na jílové minerály, oxidy manganu, hydroxidy Fe a Al a organickou hmotu. V některých půdách se může koncentrovat v částicích uhličitanu vápenatého nebo ve fosforečných sloučeninách. Olovo je rozpustné v kyselém prostředí, při zvyšování pH (po vápnění) se jeho rozpustnost snižuje, protože se sráží ve formě hydroxidu, fosforečnanu nebo uhličitanu. V těchto podmínkách olovo také tvoří organické komplexy.

## Kadmium

Kadmium se v přírodě vyskytuje jako součást minerálů, dále v organických sloučeninách, vázané (sorbované) na půdní koloidy a ve vodorozpustném stavu jako součást půdního roztoku.

Průměrný obsah kadmia v půdě v přirozených podmínkách se nejčastěji pohybuje v rozmezí 0,01-1,1 mg/kg. V půdách ČR je (mimo zdroje kontaminace) běžný obsah 0,2-1,5 mg Cd na 1 kg půdy. Za posledních 150 let se podle literárních údajů zvýšil obsah kadmia v půdách o 27-55 %. Kadmium se v půdě kumuluje nejvíce ve vrstvě 0-5 cm a s přibývajícím hloubkou jeho koncentrace klesá.

Při zvětrávání hornin, kde jeho obsah nepřesahuje 0,3 mg Cd/kg, snadno přechází do roztoku a vyskytuje se jako kation  $\text{Cd}^{2+}$ . Může tvořit také komplexní ionty -  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdOH}^+$ ,  $\text{CdHCO}_3^+$ ,  $\text{CdCl}^-$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$  aj. a organické cheláty. Biologická dostupnost kadmia v půdě závisí na druhu rostliny, pH půdy, redox potenciálu a složení půdního roztoku. V silně oxidačních podmínkách je kadmium schopno tvořit stálé minerály ( $\text{CdO}$ ,  $\text{CdCO}_3$ ) a hromadit se ve fosfátech a biogenních usazeninách. Hlavním faktorem limitujícím obsah Cd v půdách je chemické složení mateční horniny.

Vztahy kadmia k půdním podmínkám:

- s klesající hodnotou pH stoupá silně rozpustnost Cd a jeho pohyblivost. Nejpohyblivější je při pH 4,5-5,5,
- v zásaditém prostředí je poměrně málo pohyblivý. Při pH nad 7,5 přestává být kadmium rozpustné, a proto o jeho přijatelnosti rozhoduje rozpustnost  $\text{CdCO}_3$  a pravděpodobně také  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ ,
- za přítomnosti síranů dochází k vysrážení Cd, a tím ke snížení jeho rozpustnosti. Chloridové ionty zvyšují pohyblivost Cd v půdě a zvyšují množství Cd vázaného na montmorillonit.
- s huminovými kyselinami vytváří Cd komplexy, které jsou však méně stabilní jako komplexy těchto kyselin s Cu a Pb,
- koncentrace Cd v půdním roztoku je poměrně nízká a podle dostupných údajů tvoří 0,2 - 6  $\mu\text{g/l}$ . Hodnoty kolem 300  $\mu\text{g/l}$  pravděpodobně ukazují na otravu půdy.

Obsah kadmia v půdě ovlivňuje významně také půdní mikroorganismy. Je známo, že zvýšená koncentrace iontů kadmia v půdním výluhu má silný inhibiční efekt na půdní mikroorganismy a vysoké dávky Cd mohou půdní mikroflóru přímo poškozovat. Výsledkem potom může být negativní vliv na růst rostlin (omezení fixace vzdušného N, brzdění mineralizace, apod.).

## **Arsen**

Průměrný obsah arsenu v zemské kůře je 1,8 mg/kg a v půdách se pohybuje od 2-20 mg/kg zeminy. Vysoké obsahy jsou v sedimentech zvláště jílových. Nejvíce arsenu mají horniny obsahující sulfidy a uhelnou příměs. Zdrojem zamoření zemědělských půd je především popílek a odsiřovací produkty z kotelen, které byly aplikovány do půdy, nebo se tam dostávají ve formě imisí. V půdách se arsen vyskytuje hlavně ve formě arsenitanů a arseničnanů železa a hliníku, které jsou málo rozpustné, zvláště na kyselých půdách. Jsou silně sorbovány hydratovanými oxidy Fe, Al, hydroxidy, půdním humusem, jílovými minerály i kationty těžkých kovů. V suchém klimatu jsou sloučeniny arsenu prakticky nepohyblivé. Pokud As není sorbován, dochází k biologické metylaci. Metylovaný As se může volatilizací uvolňovat do atmosféry. Detoxikace půd obsahujících arsen je možná síranem železnatým, vápencem, vysokými (melioračními) dávkami fosforu.

## **Chrom**

Analýza rozdělení chromu v kontinentálních usazeninách a naplaveninách ukázala, že největší koncentrace tohoto prvku se vyskytují v základních horninách (peridotity a pyroxenity) - 1600-3400 mg/kg. V půdách se obsah chromu pohybuje od 5 do 120 mg/kg.

Chrom se v půdě vyznačuje několika oxidačními stupni (od +II do +VI) a schopností tvořit komplexní anionty a kationty, např.  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_3^-$ . V přirozených látkách se vyskytuje jako trojmocný (chromité sloučeniny) nebo šestimocný (chromany). Vysoké oxidační stupně chromu jsou méně stabilní než chrom trojmocný. V půdě se většina chromu nachází v málo pohyblivé formě kationtů  $\text{Cr}^{3+}$  vázaných na oxidy železa a hliníku, které s ohledem na stejnou velikost iontového poloměru zastupuje. Mobilita chromu v půdě závisí na půdní reakci, stupni rozkladu organické hmoty, obsahu jílových minerálů a redox potenciálu půdy.

Při postupné oxidaci chrom tvoří ionty  $\text{CrO}_4^{2-}$  (chromany), které jsou velmi mobilní a navíc jsou slabě sorbovány jíly a oxidy. Dobře rozpustný chrom je toxický pro rostliny i živočichy, proto je důležitá změna oxidačního stupně. Toxicitu chromanů v kontaminovaných půdách významně snižují vápnění, hnojení fosforem a organické látky.

## **Zinek**

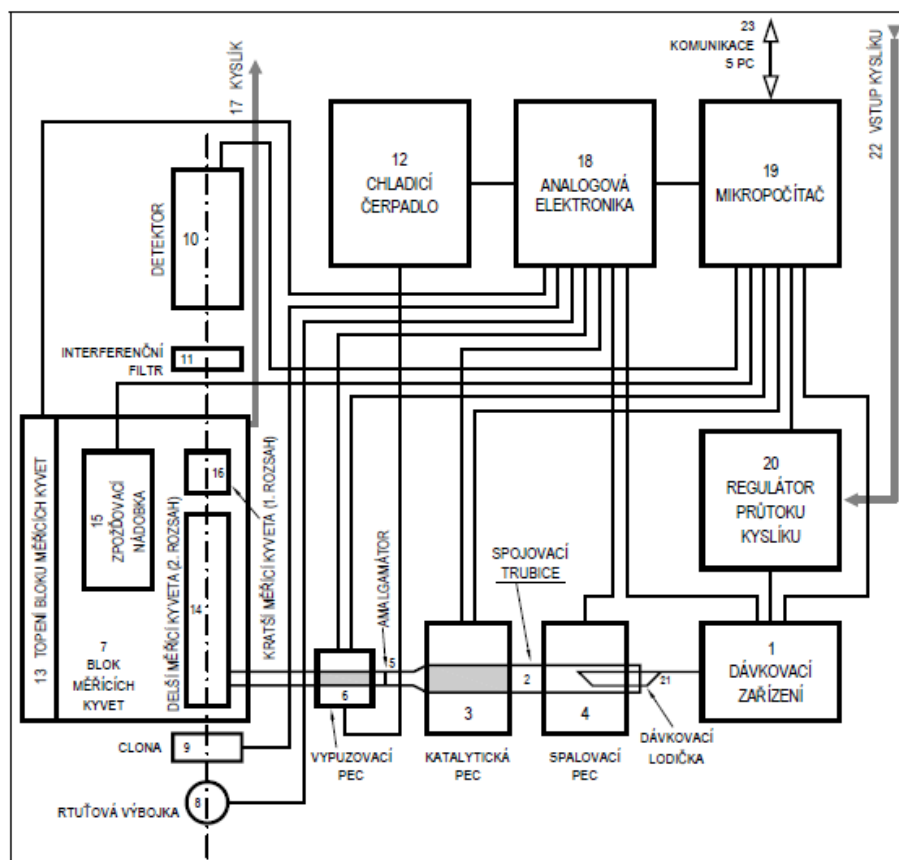
V přírodě se Zn vyskytuje v malých množstvích, která mají původ v přirozeném obsahu půdy, závislých na složení matečného půdního substrátu. Antropogenním působením člověka v oblasti průmyslové, komunální a zemědělské se mohou jeho obsahy zvyšovat. Zn je v půdě posuzován jako mikroživina, důležitá pro zdárný vývoj rostlin a dosahování požadovaných výnosů a kvality produkce, nebo jako cizorodá látka v případě nadměrných obsahů, vytvářejících riziko přenosu Zn do potravního řetězce.

## Měď

V půdě se měď vyskytuje ve stopových množstvích daných přirozeným obsahem v závislosti na matečném půdním substrátu, anebo ve zvýšených množstvích ovlivněných průmyslovou činností člověka. Z hlediska obecného posouzení má některé charakteristiky podobné jako Zn. Jako mikroživina se uplatňuje ve výživě rostlin při optimálním obsahu. Při nadměrném obsahu působí jako cizorodá látka se všemi riziky, které s tím souvisí z hlediska životního prostředí a nezávadnosti produkce. Pro zdárný vývoj rostlin je zapotřebí optimální obsah mědi v půdě a rostlině.

### 3.6.1.1 Stanovení veškeré rtuti

Stanovení rtuti v pevných vzorcích (potraviny, zemědělské produkty, krmiva, rostlinný materiál, odpady, půdy, kaly, sedimenty, písek, hnojiva) se provádí přímou metodou na přístroji **AMA (Atomic Mercury Analyzer)** (Obr. 3.9). Jedná se o jednoúčelový atomový absorpční spektrometr, který využívá principu generování par kovové rtuti tepelným rozkladem vzorku ve spalovací trubici s následným zachycením a zakoncentrováním na zlatém amalgamátoru, opětovným tepelným vypuzením a detekcí. Tímto je dosaženo vysoké citlivosti bez závislosti na matici. Nosným plynem je kyslík. Před stanovením není nutno pevné vzorky upravovat.



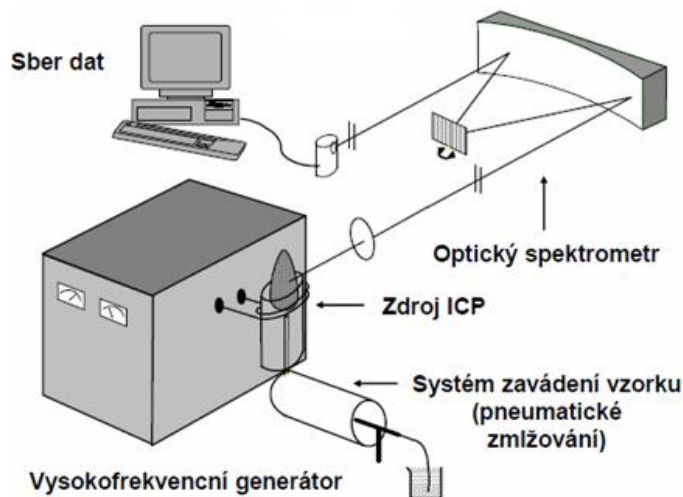
Obr. 3.9 Schéma analyzátoru AMA 254 pro stanovení rtuti

Technické údaje AMA 254:

- zdroj záření nízkotlaká rtuťová výbojka,
- vlnová délka 253,65 nm,
- interferenční filtr 254 nm, pološířka 9 nm,
- detektor křemíková UV dioda,
- nosný plyn, průtok O<sub>2</sub>, 200 ml/min.

### **Stanovení rtuti metodou ICP – OES**

Základní součástí přístroje je plazmový zdroj, který je tvořen radiofrekvenčním (RF) generátorem a indukční cívkou a plazmovým hořákem. Vzorek je peristaltickou pumpou nasáván do zmlžovače, kde je tvořen aerosol. Vstoupí-li aerosol do mlžné komory, větší kapky vzorku jsou odděleny a zbývající podíl je pak v toku argonu vnášen do plazmové hlavice. V indukčně vázaném plazmatu dochází k desolvataci aerosolu, tepelnému rozložení vzorku, který vede k jeho atomizaci, ionizaci a excitaci valenčních elektronů. Při přechodu elektronů z excitovaného stavu do základního stavu s nižší hladinou energie dochází k vyzáření emise záření, která je charakteristická pro daný analyzovaný prvek. Na základě polohy emisního záření lze posoudit kvalitativní složení prvků. Zároveň intenzita emise záření je úměrná obsahu sledovaného prvku ve vzorku. Základní schéma ICP-OES je uvedeno na Obr. 3.10.



**Obr. 3.10** Schéma ICP-OES

### **Stanovení rtuti metodou ICP-MS**

Tato metoda je aplikací hmotnostní spektrometrie. Vznikla kombinací hmotnostní spektrometrie s ionizací prvků v indukčně vázaném argonovém plazmatu. Schéma ICP-MS je uvedeno na Obr. 3.11. Základní součástí přístroje tvoří plazmový zdroj, spojení neboli přechodnou část tvoří tzv. expanzní komora. Vlastní hmotnostní spektrometr je tvořený iontovou optikou, kvadrupólem a



detektorem. Všechny tyto součásti, včetně expanzní komory, jsou výkonnými čerpadly zbavovány vzduchu, aby byl umožněn pohyb vznikajících iontů z plazmy do analyzátoru a zároveň aby částice vzduchu nerušily vlastní stanovení.

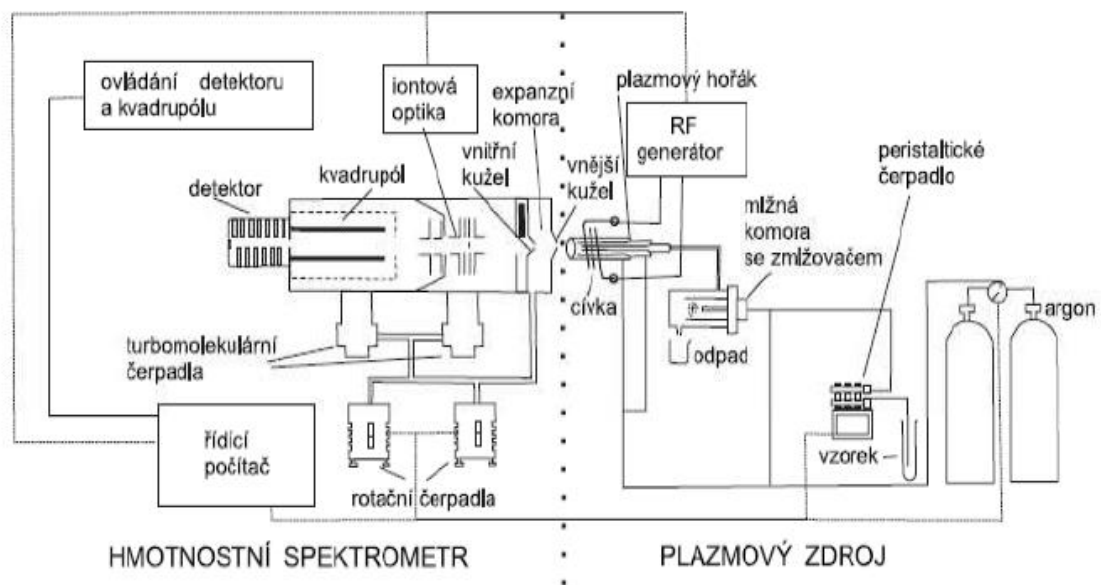
Plazmový zdroj je tvořen radiofrekvenčním generátorem a indukční cívkou, plazmovým hořákem, mlžnou komorou a zmlžovačem. V plazmovém hořáku vzniká díky radiofrekvenčnímu generátoru a indukční cívce v proudu argonu plazma. Vzorek je zaváděn do plazmatu buď v roztoku, nebo po předchozí elektrotermické atomizaci. Pomocí inertního plynu a zmlžovače je tvořen v mlžné komoře z kapalného vzorku aerosol, jehož jemná frakce se dostává do hořáku. Plazmový hořák je tvořen třemi koncentrickými křemennými trubicemi, kterými protéká různými rychlostmi argon. Vznik plazmatu je podmíněn fluktuacemi elektrického pole v prostředí indukční cívky. Oscilacemi v elektromagnetickém poli v prostředí argonu dochází ke kolizím jednotlivých částic, elektronů a iontů, které tvoří vlastní plazma. Průchodem aerosolu vzorku plazmatem vzniká pára, následně atomy a ionty, které jsou extrahovány úzkým hrdlem do hmotnostního spektrometru.

K separaci iontů dochází v elektrostatickém a radiofrekvenčním poli čtyřpólového hmotnostního filtru. Filtr propouští pouze ty ionty, které odpovídají svojí hmotností a nábojem nastavené rezonanci. Tyto ionty prošlé kvadrupólem dopadají na detektor a jejich signál je dále zesilován v elektronovém násobiči. Dopadem jednoho iontu zde vzniká kaskádový tok elektronů, který je zaznamenán jako výsledný signál a je dále zpracováván.

Mezi důležitá omezení náleží vlastnosti analyzovaného vzorku. Ten nesmí obsahovat velké koncentrace kyselin nebo velká množství solí, aby se zabránilo ovlivnění parametrů měření. Při měření velmi nízkých koncentrací je třeba neustále sledovat koncentrace analytu ve slepém pokusu.

Detekční limity vzhledem k ostatním spektrálním metodám jsou velmi nízké. I když jsou po mineralizaci tuhého vzorku brány v potaz interferenční vlivy, matriční efekty a změny ve stabilitě signálu přístroje, lze dosáhnout pomocí metody ICP-MS velmi dobrých výsledků.

Detekční limity se u řady těžkých kovů v reálných podmínkách pohybují v ng/l a řady ostatních v desetínách µg/l.



**Obr. 3.11** Schéma ICP-MS

### 3.6.1.2 Stanovení uzančných celkových obsahů kovů (Ag, Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn, V) metodou AAS - plamenová technika

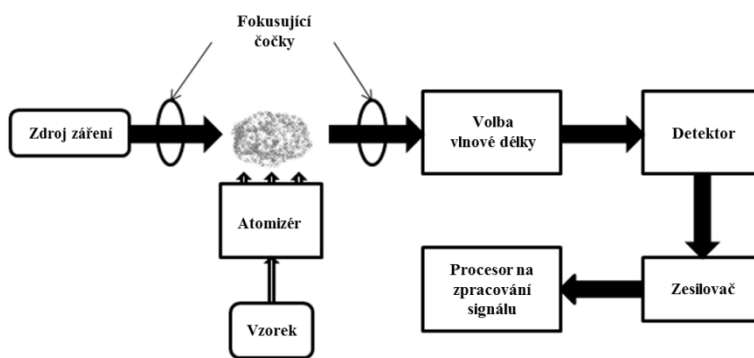
Pro stanovení celkových obsahů kovů je potřeba provést rozklad vzorků. Dále uvedené postupy patří pro stanovení kovů k nejčastěji používaným. Jejich výhodou je zpravidla podstatně jednodušší postup přípravy extraktu, použití chemikálií, které jsou z hlediska ochrany životního prostředí i z hlediska bezpečnosti práce podstatně vhodnější a jejich použití není omezeno speciálními bezpečnostními předpisy (jako v případě kyseliny chloristé a fluorovodíkové). Těmito postupy se neuvolní do roztoku všechny frakce, ale toto je z hlediska ochrany životního prostředí a z hlediska zemědělské produkce bezvýznamné, protože se jedná o prakticky zcela nepřístupné formy sledovaných prvků. Tato skutečnost je také hlavním důvodem, proč některé státy odmítají normování postupů pro stanovení celkových obsahů rizikových prvků a navrhují, aby obsah prvků uvolnitelný horkou lučavkou královskou byl považován za celkový obsah. Velkou výhodou je také možnost použít poměrně velké navážky a běžnou úpravu vzorků bez nutnosti problematického jemnějšího mletí.

Postup **rozkladu vzorků lučavkou královskou** za horka je určen pro vzorky odpadů, půd, kalů, sedimentů, hnojiv a písků. V mineralizátu je možné stanovit uzanční celkové obsahy Li, Be, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, prvků vzácných zemin, Tl, Pb, Bi, Th a U. Vzorek se rozkládá směsí kyseliny chlorovodíkové a kyseliny dusičné (3:1) za varu.

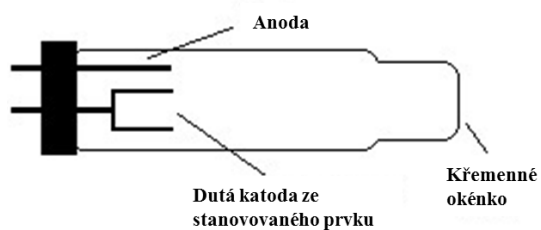
Odebraný půdní vzorek se vysuší a vyžihá, dále se přidá kyselina dusičná a chlorovodíková, po odstátí se směs zahřeje k varu a 40 minut se vaří. Připravený vzorek se přefiltruje.

Podle legislativy ČR se rozklady vzorků půd provádí zředěnou kyselinou dusičnou. Postup je založený na ručním protřepání vzorku s kyselinou, odstátí přes noc při pokojové teplotě a následné extrakci v rotační třepačce. Vzniklá suspenze se přefiltruje. Na základě platné legislativy se v extraktu stanovuje obsah As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V a Zn.

Koncentrace stanovovaných prvků se zjišťuje metodou **AAS - plamenová technika** na základě charakteristické absorpce záření na rezonančních čarách těchto prvků v plameni acetylen - vzduch metodou kalibrační křivky. Na následujících obrázcích jsou uvedeny součásti a schémata AAS spektrometru (Obr. 3.12 až Obr. 3.15).



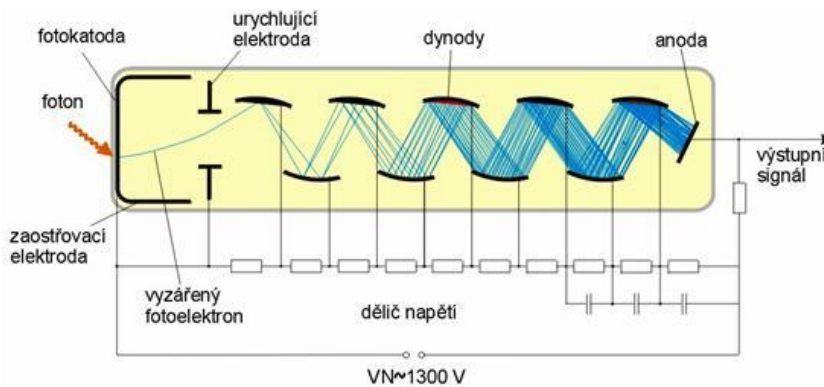
Obr. 3.12 AAS spektrometr (fotografie a schéma s popisem)



Obr. 3.13 Zdroj záření AAS (fotografie a schéma s popisem)

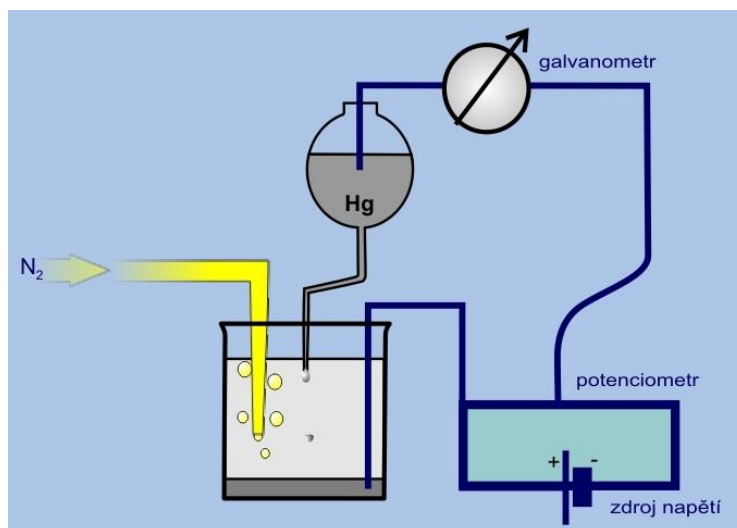


Obr. 3.14 Plamen AAS



Obr. 3.15 Fotonásobič AAS

Kadmium, zinek a nikl se stanovují také polarograficky. **Polarografie** je elektrochemická metoda, při níž se sleduje intenzita elektrického proudu, procházejícího roztokem vzorku v závislosti na plynule proměnném napětí vkládaném na elektrody ponořené do roztoku. Princip polarografie ukazuje Obr. 3.16. Tříelektrodové zapojení polarografu pak Obr. 3.17.

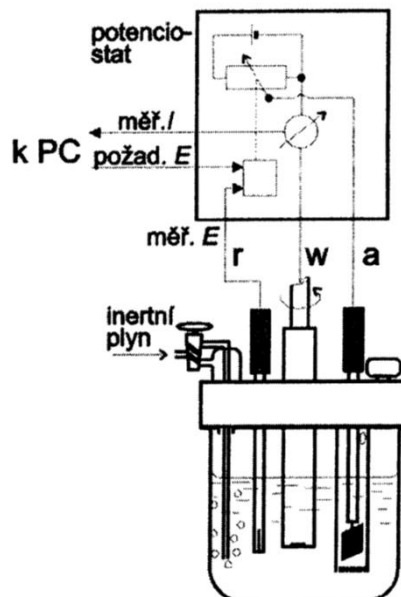


**Obr. 3.16** Schématické znázornění polarografie

Jednou elektrodou je polarizovatelná kapková rtuťová elektroda (MDE), která reaguje na koncentraci stanovovaného iontu v analyzovaném roztoku. Druhou (nepolarizovatelnou) elektrodu tvořilo v minulosti rtuťové dno s konstantním potenciálem, jehož hodnota závisela na aniontu tzv. nosného elektrolytu. Nyní se obvykle pracuje s platinovou protielektrodou a třetí (referentní) elektrodou s konstantním potenciálem (používá se většinou elektroda kalomelová, popř. argentochloridová). Ionty vzorku, které na MDE reagují, se nazývají depolarizátory. Původní klasická stejnosměrná polarografie (DCP) se stále odkapávající kapkovou elektrodou a nepřetržitým, ale zpozdujícím se záznamem proudu byla později nahrazena technikou TAST, u níž se proud měří jen v krátkém časovém okamžiku těsně před odkápnutím kapky rtuti. Posléze byla upravena i kapková elektroda, a to tak, že se kapky rtuti tvoří nikoliv plynulým tokem rtuti, ale vytvářejí se krátkodobým otvíráním jehlového ventilu a zůstávají viset na kapiláře po zvolenou dobu, načež jsou odtrženy úderem mechanického klepátka (statická rtuťová kapková elektroda - SMDE).

Dnešní polarografy jsou složité elektronické přístroje, u nichž se proměnné napětí pro elektrodový systém vytváří elektronickým způsobem (u dřívějších se odvětvovalo mechanicky z potenciometru). Tyto moderní přístroje umožňují i modulaci základního plynule rostoucího stejnosměrného napětí přidavnými krátkými napěťovými pulzy o malé volitelné napěťové amplitudě v synchronizaci s dobou trvání kapky. Analytickým signálem je v tomto případě rozdíl naměřených proudů v krátkém okamžiku před nasazením napěťového pulzu a na konci jeho trvání. Tento způsob práce je diferenční pulzní polarografie (DPP). Další polarografickou technikou je rychlá diferenční

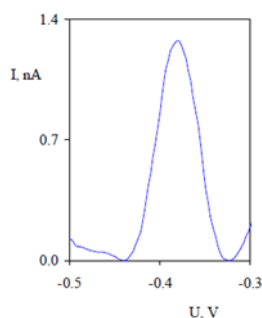
pulzní polarografie (FS DPP), u níž se celý polarografický záznam provede s jedinou kapkou rtuti (hovoříme o visící rtuťové kapkové elektrodě - HMDE); napěťové pulzy a prodlevy mezi nimi jsou stejně dlouhé (0,2 s). Záznam polarografických křivek a jejich vyhodnocení je možno provádět i počítačem, který již bývá integrovanou součástí polarografu.



**Obr. 3.17** Polarograf – třielektrodové zapojení (fotografie a schéma)

Závislost proudu procházejícího elektrodou na jejím potenciálu znázorňují tzv. polarografické křivky, někdy také označované jako I-E, polarizační či voltametrické křivky. Ty jsou dvojího druhu, katodické a anodické.

Polarografické křivky v klasické DC-polarografii a její „TAST-formě“ mají esovitý tvar (označují se jako polarografické vlny iontů), u diferenčních technik (DPP – diferenčně pulzní polarografie) mají tvar tzv. píků (Obr. 3.18). V obou případech při kvantitativních stanoveních se měří jejich výšky. Poloha inflexního bodu vlny, či vrcholu píku, určuje na ose potenciálů tzv. půlvlnový potenciál, resp. potenciál píku, který je charakteristický pro každý ion a slouží ke kvalitativní analýze. Maximální proud vlny nebo píku je tzv. limitní difuzní proud, neboť jeho velikost je dána hlavně difuzní rychlostí přísunu depolarizátoru k povrchu kapkové elektrody.



**Obr. 3.18** Voltamogram  $Pb^{2+}$  iontů;  $t_A=115$  s, elektrolyt  $KNO_3$ : 0,1 mol/l

### 3.6.2 Organické kontaminanty

Mezi významné organické kontaminanty patří polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU), pesticidy.

Skupina **polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU)** představuje velmi širokou škálu různých látek vyznačujících se tím, že ve své molekule obsahují kondenzovaná aromatická jádra a nenesou žádné heteroatomy ani substituenty. Do skupiny PAU náleží například: naftalen, acenaftalen, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, pyren, benz(a)antracen, chrysen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)pyren, dibenzo(a,h)antracen, indeno(1,2,3-c,d)pyren a benzo(ghi)perylen. Čisté sloučeniny jsou bílé nebo nažloutlé krystalické pevné látky. Jsou velmi málo rozpustné ve vodě, ale snadno se rozpouštějí v tucích a olejích.

PAU vznikají nedokonalým spalováním téměř všech druhů uhlíkatých paliv, obecně jakýchkoli materiálů obsahujících uhlík. Dalším zdrojem emisí PAU je výroba hliníku. Za přírodní zdroje emisí je možné považovat přirozené přírodní požáry a erupce sopek.

Mezi antropogenní zdroje emisí se řadí zejména:

- spalovací procesy,
- koksárenství, rafinerie ropy, zplynování a zkapalňování uhlí,
- výroba hliníku,
- uvolňování z materiálů, které PAU obsahují – silnice, asfaltové izolace střech, apod.,
- emise naftalenu a antracenu v rámci jejich cíleného využití,
- obecně procesy, kde dochází k nakládání s dehty, asfalty a dalšími vysokovroucími ropnými či uhelnými produkty.

PAU jsou toxické pro celou řadu živých organismů. Mohou způsobovat rakovinu, poruchy reprodukce a mutace u zvířat. Jejich působení na celé populace organismu je proto závažné. Nejproblematictější vlastností PAU je jejich perzistence, tedy schopnost odolávat přirozeným rozkladným procesům. Zejména pokud jsou emitovány při spalovacích procesech, jsou schopné transportu atmosférou na velké vzdálenosti (ve formě naadsorbované na zrna sazí a prachových částic). Stopy těchto látek proto byly zjištěny i na velmi odlehlých místech Země. PAU se silně adsorbují na sedimenty ve vodách, které proto působí jako určité rezervoáry. Stanovení PAU je blíže uvedeno v kapitole 1.6.5.

Celá řada látek ze skupiny polycyklických aromatických uhlovodíků představuje závažné zdravotní riziko pro člověka. Jejich nebezpečí spočívá především v karcinogenitě a ohrožení zdravého vývoje plodu. Významným zdrojem benzo(a)pyrenu jsou cigarety.

**Ropné produkty** se do půdy dostávají při poruchách v rafinériích, ropovodů, nebo zásobníků ropy. Kontaminace ropnými produkty bývá lokální.

Chemické složení ropných látek (ropy):

- nepochární organické látky - alkyny, isoalkany, alkeny, cykloalkany, aromáty (nejběžnější jsou označovány jako skupina BTEX – benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny) a polyaromáty – polyaromatické uhlovodíky PAU,
- polární organické látky - fenoly, naftenové kyseliny, trioly, thiofen, dusíkaté organické sloučeniny, vysokomolekulární látky aromatického charakteru (ropné pryskyřice, asfaltiny, karbény, karbidy, apod.)
- anorganické látky např. sulfan a další sloučeniny S a organokovové sloučeniny V, Cu a Ni.

V analytické praxi se analyzují **nepochární extrahovatelné látky (NEL)**. Stanovení NEL je nepochárickou screeningovou metodou, která zahrnuje kromě uhlovodíků i další nepochární látky, např. organické halogenderiváty a nitroderiváty, z nichž většina patří mezi tzv. prioritní škodliviny.

Podstatou stanovení NEL je jejich extrakce ze vzorku (vody, půdy, sedimentů, kalů) organickým nepochárním rozpouštědlem s následujícím odstraněním koextrahovaných slabě polárních organických látek sorpcí na silikagelu nebo Florisilu. Podle normy ČSN EN ISO 9377-2 jsou NEL definovány jako suma koncentrací sloučenin extrahovatelných uhlovodíkovým rozpouštědlem bodu varu ležícího v rozsahu od 36 °C do 69 °C, které se neadsorbují na Florisilu (křemičitan hořečnatý), které lze stanovit plynovou chromatografií a jejichž retenční časy leží mezi retenčními časy n-dekanu (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) a n-tetrakontanu (C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>).

**Pesticidy** (biocidy) jsou látky na hubení škodlivých organismů. V zemědělství se nejčastěji využívají:

1. herbicidy – přípravky proti plevelům,
2. fungicidy - přípravky proti houbovým chorobám,
3. zoocidy - přípravky proti živočišným škůdcům,
  - insekticidy – přípravky proti hmyzu (kontaktní, požerové, respirační),
  - rodenticidy - přípravky proti hlodavcům,
  - akaricidy - přípravky proti roztočům,
  - moluskocidy - přípravky proti slimákům,
  - nematocidy - přípravky proti hád'átkům,
4. regulátory (ovlivňující růst rostlin), repelenty (odpuzující hmyz), feromony, atraktanty (lákadla).



### 3.6.2.1 Izolace organických kontaminantů z půdy

Organické kontaminanty je nejprve z půdy nutno izolovat. Způsob zpracování závisí na těkavosti (bodu varu) kontaminantu a jeho polaritě.

Nejdůležitější metody zpracování vzorku jsou:

1. extrakce rozpouštědlem – nejčastější,
2. extrakce tekutinou v nadkritickém stavu – pro termolabilní látky,
3. statický head-space (uvolnění analytu zahřátím) – pro těkavé látky,
4. dynamický head space (extrakce plynem) - pro těkavé látky,
5. sublimace.

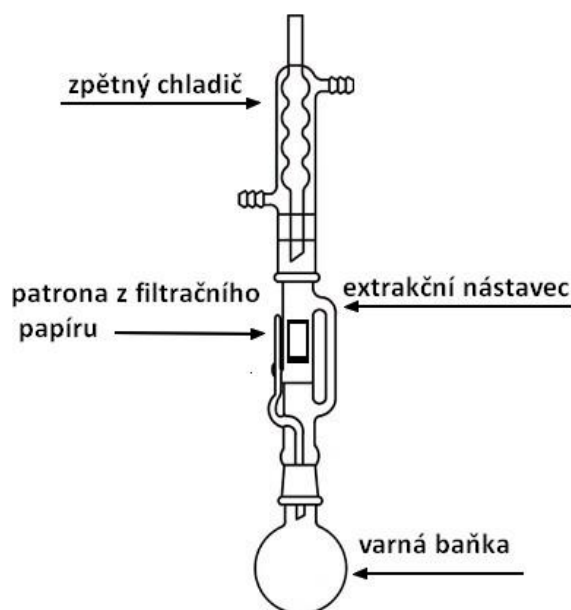
#### Extrakce půdy rozpouštědlem

Volba rozpouštědla pro extrakci závisí na typu (polaritě) sledovaného analytu – „stejně se rozpouští stejným“.

**Výtěžnost extrakce** je ovlivněna:

- dobou extrakce,
- způsobem extrakce (prosté stání vzorku, míchání, třepání),
- teplotou extrakce (za laboratorní teploty, při varu rozpouštědla),
- pH roztoku (zalkalizování, nebo okyselení roztoku),
- typem matrice a velikostí zrna – půdy humózní, hlinité, jílovité, písčité.

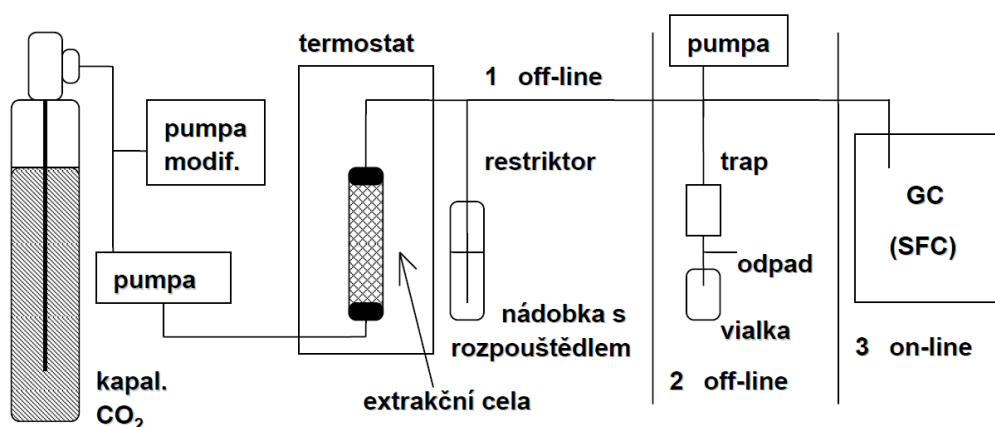
K extrakci se nejčastěji používá **Soxhletův extraktor** (Obr. 3.19). Do střední části se vkládá papírová extrakční patrona, která má válcový tvar a kulaté dno, a která se naplní vzorkem. Baňka se naplní vhodným rozpouštědlem. Baňka se zahřívá k varu rozpouštědla a jeho páry stoupají postranní trubičkou kolem střední části extraktoru do chladiče, kde kondenzují. Rozpouštědlo kape na vzorek obsažený v papírové patroně. Střední část extraktoru se postupně plní zkondenzovaným rozpouštědlem, jehož hladina stoupá i v tenké přepadové trubičce. Stoupne-li hladina rozpouštědla ve střední části extraktoru k nejvyšší části přepadové trubičky, přeteče roztok do destilační baňky, z níž se těkavé rozpouštědlo znovu destiluje. Nakonec se získá roztok jedné nebo více složek v destilační baňce, z níž se po ukončené extrakci rozpouštědlo vydestiluje. V baňce tak zůstane jen izolovaná složka, popř. složky.



Obr. 3.19 Schéma Soxhletova extraktoru

### Extrakce půdy tekutinou v nadkritickém stavu – superkritická fluidní extrakce (SFE)

Je-li teplota plynu vyšší než jeho kritická teplota, nemůže být zkapalněn žádným tlakem, ale při vysokém tlaku přechází do stavu superkritické (nadkritické) kapaliny. Superkritická kapalina má některé vlastnosti jako kapalina (hustota), některé jako plyn (viskozita). Díky nízké viskozitě proniká superkritická kapalina snadno tuhým vzorkem (zeminou, biologickým materiálem) a dobře extrahuje sledovaný analyt. Pro extrakci nepolárních látek se nejčastěji užívá  $\text{CO}_2$  (kritická teplota  $31\text{ }^\circ\text{C}$ , kritický tlak  $7,3\text{ MPa}$  - pracovní podmínky např.  $35\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $20\text{ MPa}$ ). Pro polární látky se k  $\text{CO}_2$  přidává 10% methanol. Schéma extraktoru je uvedeno na Obr. 3.20.



Obr. 3.20 Schéma zařízení pro extrakci tekutinou v nadkritickém stavu

Dobrá rozpouštěcí schopnost tekutiny v nadkritickém stavu („hustého plynu“) umožňuje vysokou výtěžnost extrakce. Extrakce probíhající při relativně nízké teplotě, což umožňuje práci s termolabilními látkami. Plyn je po extrakci oddělen odpařením (za normálního tlaku).

### 3.6.2.2 Analýza organických kontaminantů

**Polycyklické aromatické uhlovodíky** (PAU) mohou být z půdy vyextrahovány třemi způsoby:

- sušení rozetřením vzorku s bezvodým síranem sodným a extrakce nepolárními rozpouštědly (hexan),
- bez sušení extrakce směsným rozpouštědlem (cyklohexan+aceton),
- superkritická fluidní extrakce freonem 22 (chlordifluormethan).

Analytickou koncovkou může být:

- GC FID (chromatografická kolona nepolární),
- GC MS,
- HPLC UV/VIS, Photo Diode Array (spojitě proměnná vlnová délka).

Pro **fenoly** je výhodná extrakce tekutinou v nadkritickém stavu. Analytická koncovka je HPLC nebo GC.

Stanovení **nepolárních extrahovatelných látek** lze rozdělit do několika fází:

1. extrakce - volba vhodného extrakčního postupu (dle konkrétního typu vzorku),
2. úprava extraktu - odvodnění extraktu, odstranění polárních látek. Nejjednodušší odstraňování polárních látek je vsádkovým způsobem. Pevný polární sorbent se dávkuje přímo do bezvodého roztoku organického rozpouštědla s vyextrahovanými látkami. Sorpce nasycených a aromatických uhlovodíků na sorbent je minimální a neovlivňuje vlastní stanovení nepolárních extrahovatelných látek,
3. vlastní stanovení nepolárních extrahovatelných látek - volba vhodné analytické metody. Nejčastěji se používá plynová chromatografie, a to pro níževroucí uhlovodíky; metoda „head space“ a při stanovení uhlovodíků do C24 cirkulační stripovací technika dle Groba. Výhodou těchto metod je vysoká citlivost i přesnost (5 až 10 %). Použití hmotnostního detektoru umožňuje přesnou kvalitativní i kvantitativní analýzu velmi komplikovaných směsí organických látek. Další používanou metodou je IČ spektrofotometrie. Stanovení NEL pomocí valenčních vibrací C-H vazeb umožňuje jejich poměrně přesné stanovení.

Skupina **pesticidů** zahrnuje širokou škálu látek a s tím souvisí i jejich velmi rozdílná chemická povaha – od látek bazických a neutrálních až po látky kyselé, od látek extrahovatelných nepolárními organickými rozpouštědly (dichlormethan, hexan) až po látky vyluhovatelné vodou nebo s vodou

mísitelnými polárními rozpouštědly (methanol, aceton). Pesticidy se značně liší i svojí stabilitou – od velmi stabilních chlorovaných pesticidů (dobu rozpadu desítky let), přes triaziny (1-2 roky) a fenoxycarboxylové kyseliny (několik měsíců) až po karbamáty (s dobou rozpadu několik týdnů).

Pesticidy v půdách jsou obvykle pod hranicí meze stanovitelnosti analytických metod a extrakty jsou zatíženy přítomností velkého množství balastních látek z půdy nebo dalšími kontaminanty, které by mohly stanovení pesticidů rušit. Proto bývá nutné zakoncentrování a přečištění a pro řadu zejména polárních látek, také jejich derivatizace.

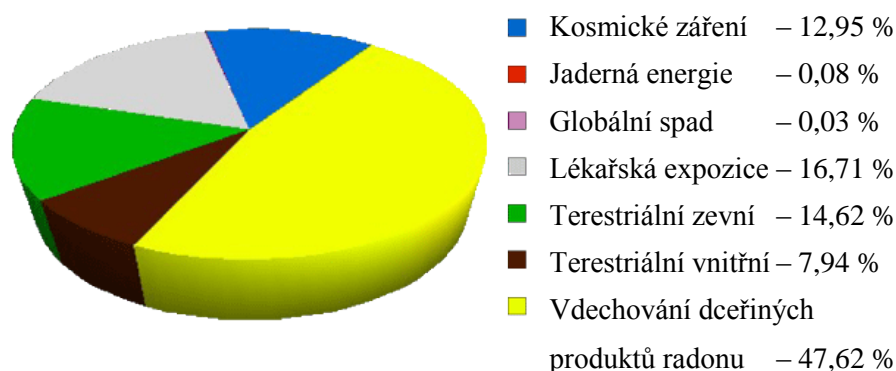
S rozdílnou strukturou a vlastnostmi pesticidů souvisí též množství rozdílných způsobů stanovení. Pesticidy bývají z půdy extrahovány třepáním, sonifikací nebo v Soxhletově extraktoru. Jako extrakční činidlo bývá použit především methanol, aceton, směsná rozpouštědla - hexan nebo dichlormethan s acetonem nebo methanolem. S úspěchem je používána též superkritická fluidní extrakce (CO<sub>2</sub>). K přečištění bývá nejčastěji použit silikagel.

Analytická koncovka:

- **GC** s detekcí:
  - **FID** – (*Flame Ionisation Detector*) - plamenoionizační detektor – obecné použití,
  - **ECD** – (*Electron Capture Detector*) – detektor elektronového záchytu – pro X (halogeny), P, O, S,
  - **FPD** – (*Flame Photometric Detector*) – plamenový fotometrický detektor – pro S, P,
  - **MS** – kvadrupólový analyzátor, nebo iontová past – umožňuje identifikaci jednotlivých pesticidů,
- **HPLC** (pro termolabilní látky) s detekcí fotometrickou nebo hmotnostní.

### 3.6.3 Radioaktivní znečištění půdy

Člověk je odjakživa vystaven **radioaktivnímu záření** přicházejícímu z vesmíru, ze zemské kůry a záření radioaktivních nuklidů přímo obsažených v lidském těle. V tomto století se k němu přidává i složka umělá způsobená zejména rentgenovými vyšetřeními, izotopovými diagnostickými metodami, provozem jaderných elektráren a radioaktivním spadem způsobeným pokusnými výbuchy jaderných zbraní. Jednotlivé složky jsou shrnuty ve výšečovém grafu (viz Obr. 3.21). Z tohoto grafu jasně vyplývá, že dominantním prvkem způsobujícím skoro polovinu veškeré radioaktivní zátěže je přírodní radioaktivní plyn radon, resp. jeho dceřiné produkty.



**Obr. 3.21** Poměr faktorů radioaktivní zátěže

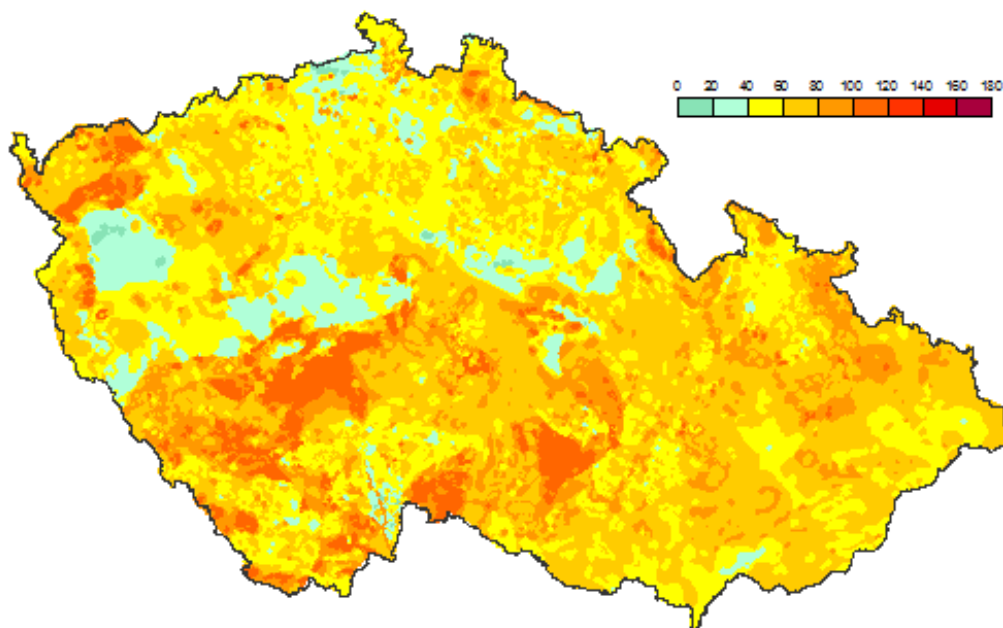
**Radon** (a jeho krátkodobé dceřiné produkty) vzniká radioaktivní přeměnou z mateřského izotopu rádia 226, které vzniká rozpadem uranu 238, který je v různém množství obsažen v zemské kůře. Na rozdíl od ostatních prvků uran-radiové rozpadové řady je radon inertní radioaktivní plyn se schopností pronikání ze zemské kůry k jejímu povrchu a do atmosféry.

Nejvýznamnějším zdrojem radonu v objektech je geologické podloží. Zvýšené koncentrace radonu v podloží mohou následně ovlivnit i koncentrace radonu ve stavebních materiálech přírodního původu a ve vodě, dodávané do objektů z podzemních zdrojů.

Stavební materiály jsou však v současnosti systematicky sledovány z hlediska radioaktivity, případy jejich použití z minulosti jsou známy, a proto je pravděpodobnost přítomnosti radonu z nich podstatně menší než z geologického podloží. Rovněž v podzemních zdrojích pitné vody pro hromadné zásobování obyvatelstva jsou prováděna měření koncentrace radonu a následné odradonování. Radon z podloží proto nejvíce ovlivňuje výslednou koncentraci radonu v objektech.

Nejvyšší koncentrace uranu i radonu jsou obvyklé ve vyvřelých, magmatických horninách, jako jsou např. žuly. Radon se v horninovém prostředí může šířit difúzí (na velmi krátkou vzdálenost) nebo konvekcí (na delší vzdálenost) v zeminách a půdách. Konvekce je ovlivněna zejména plynopropustností zemin a půd.

Geologické podloží České republiky je z více než z dvou třetin tvořeno metamorfovanými a magmatickými horninami s vyššími koncentracemi uranu a následně i radonu. Z toho vyplývá, že radonu pocházejícímu z geologického podloží, a odtud pronikajícímu do objektů, je nutno věnovat zvýšenou pozornost. Kromě uranu (U) se na ozáření z přírodních zdrojů podílí i draslík (K) a thorium (Th). Celkový účinek těchto tří radioaktivních prvků je znázorněn v mapě dávkového příkonu gama záření (viz Obr. 3.22), sestavené z leteckých gamaspektrometrických měření v r. 1995 M. Matolínem a M. Manovou.



**Obr. 3.22** Radiometrická mapa České republiky. Hodnoty jsou v nGy/h

Mapy radonového indexu (původně označované jako mapy radonového rizika) orientačně naznačují průměrnou míru aktivity (výskytu) radonu v různých jednotkách geologického podloží. Geologické podloží je přitom nejvýznamnějším zdrojem radonu v objektech. Mapy radonového indexu (radonové mapy) mají však pouze orientační charakter a neslouží pro stanovení radonového indexu, či míry rizika na konkrétních pozemcích, nebo dokonce v konkrétních objektech. Tyto mapy byly například využity při rozmístování detektorů radonu do objektů v rámci radonového programu.

**Měření radonu** spočívá ve stanovení objemové aktivity radonu. Objemová aktivita radonu se stanovuje v jednotkách  $\text{Bq/m}^3$ , nebo jejích násobcích.

Radioaktivní znečištění půdy je dále indikováno izotopem  $^{239}\text{Pu}$ , který se vyskytuje v místech, kde se manipuluje s jaderným palivem a má dlouhou dobu života. Jeho stanovení je založeno na měření intenzity  $\alpha$ -záření. Před stanovením se vzorek půdy žihá při  $450\text{ }^\circ\text{C}$  a extrahuje se kyselinou chlorovodíkovou. Kovy v roztoku se převedou na příslušné komplexy s EDTA a perkolují přes kolonu se silným katexem. Fe a Th tvoří s EDTA pevné komplexy, které se vymyjí s kolony kyselinou

chlorovodíkovou o koncentraci 1 mol/l. Komplexy Pu jsou méně stabilní a eluují se HCl o koncentraci 3 mol/l. Čisté Pu se z roztoku získá elektrolyticky.

Dále se radioaktivní znečištění půdy projevuje radioaktivním  $^{90}\text{Sr}$ , které je možné nalézt téměř všude. Stanovení  $^{90}\text{Sr}$  v atmosférických depozitech je založeno na převedení do roztoku a odstranění doprovodných elementů. Roztok obsahující  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  a  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 9 mol/l se perkoluje přes kolonu s měničem iontů Bio-Rad AG 1-X4. Radioaktivní Sr se nezadrží a stanoví se v eluentu z kolony. Kationty  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{U}^{6+}$  se eluují kyselinou dusičnou o koncentraci 7 mol/l a  $\text{Pu}^{4+}$  kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 1,2 mol/l s přidavkem peroxidu vodíku.



### Shrnutí pojmů podkapitoly 3.6

Kontaminace půdy, anorganické kontaminanty, těžké kovy, rozklad vzorků lučavkou královskou, polycyklické aromatické uhlovodíky, ropné produkty, nepolární extrahovatelné látky, pesticidy, polycyklické aromatické uhlovodíky, fenoly, radioaktivní znečištění půdy, radon, radiometrická mapa.



### Otázky k probranému učivu

- Otázka 3.17 Jakými způsoby dochází nejčastěji ke kontaminaci půd?
- Otázka 3.18 Jak se kontaminace půd rozlišují?
- Otázka 3.19 Co patří mezi anorganické kontaminanty půd?
- Otázka 3.20 Jak se stanovují obsahy jednotlivých anorganických kontaminantů?
- Otázka 3.21 Co patří mezi organické kontaminanty půd?
- Otázka 3.22 Jak se stanovují obsahy jednotlivých organických kontaminantů?
- Otázka 3.23 Jaké jsou zdroje radioaktivního záření?

### 3.7 Obsah zbytků uhelné hmoty v půdách - uhelných odvalech

V materiálech uložených na uhelných odvalech je obsaženo velké množství zbytkové uhelné hmoty, která je náchylná k samovznícení. Je tomu tak z důvodu nedostatečně kvalitní technologie separace uhelné hmoty od hlušiny. Skládkování není součástí studijní opory, tato problematika je zde zmíněna z důvodu častého samovznícování uhelných hald a tudíž jejich dopadu na životní prostředí. Jako příklad hořících hald v ČR lze uvést odval Dolu Kateřina u obce Radvanice ve Východních Čechách, viz Obr. 3.23. Příkladem z OKR je odval Ema či Heřmanice.



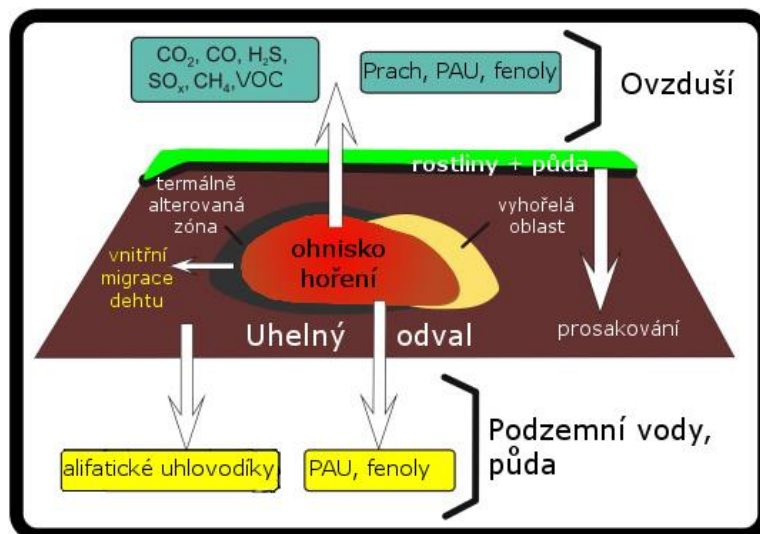
**Obr. 3.23** Hořící odval v Dolu Kateřina ve Východních Čechách

Za primární příčinu samovznícování je pokládána nízkoteplotní oxidace a za sekundární příčinu bývá označena oxidace pyritu  $\text{FeS}_2$ , působení mikroorganismů a adsorpce vodní páry. Pokud se teplo vytvářené při oxidačních procesech neodvádí, při dosažení již  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , dochází k zahoření haldy. Teplo je pak spotřebováváno ve vnitřních částech odvalu, kde je redukční prostředí. Teploty se pak zvýší přibližně na  $300\text{ }^\circ\text{C}$  a dochází ke karbonizaci a samovznícení zvaným též endogenní hoření.

Přítomnost vzdušného  $\text{O}_2$  je nutná k iniciaci procesů samovznícování. Hoření uhelných odvalů se koná ale i v nitru odvalu bez přístupu  $\text{O}_2$ . Tento proces lze přirovnat ke karbonizaci. Při pomalém hoření vznikají nepravidelné praskliny, na jejichž lemech dochází k oxidaci, a vylučují se zde dehty. Při rychlém hoření působením vzniklých plynů vznikají póry, přes které jsou dehty vytlačovány.

Při hoření uhelných odvalů se uvolňují plynné emise ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  a v menší míře další uhlovodíky) a dochází také ke vzniku pevných a kapalných znečišťujících látek (viz Obr. 3.24).





**Obr. 3.24** Uvolňování znečišťujících látek z hořícího uhelného odvalu (VOC - těkavé organické látky, PAU - polycyklické aromatické uhlovodíky)

Oxidací pyritu a sulfidů za přítomnosti  $H_2O$  a vzdušného kyslíku dochází ke vzniku  $H_2SO_4$ , která způsobuje acidaci přítomné vody. Tyto okyselené vody mohou mít pH méně než 3,0. Mohou způsobovat vymývání kovů jako je hliník nebo mangan z půdy.

### Důsledky samovznícení uhelných odvalů na ŽP

Při nízkoteplotní oxidaci a po samovznícení z hoření uhelných odvalů se uvolňují:

- plynné uhlovodíky: propylen, ethylen, butan a acetylen, methan,
- dehty obsahující např. alkany, iso-alkany, alkylcyklohexany, necyklické isoprenoidy, PAU (většinou se 2-5, ojediněle až se 6 aromatickými kruhy) a fenoly; jejich zastoupení je proměnlivé podle fáze hoření,
- **CO a  $CO_2$**  - zdrojem  $CO_2$  je uhelná hmota podléhající nízkoteplotní oxidaci za přístupu  $O_2$ ,
- **$SO_2$ ,  $H_2S$**  - vznikají spalováním fosilních paliv,
- **$NO_x$**  - samovznícené uhelné odvaly produkují především NO, v menší míře  $NO_2$  a ve stopovém množství dochází i ke vzniku  $N_2O$ ,
- **tuhé částice** - spalováním uhlí vznikají tuhé částice ve formě polétavého popela a aerosolů (popílek značený  $PM_{10}$ ),
- **stopové prvky** - těkavé prvky jako As, Cd, Cu, Ga, Pb, Sb, Se, Zn, F a Hg jsou obsaženy v polétavém prachu v organických i anorganických formách, nebo kondenzují při ochlazení spalin v komínkách. V jemné frakci, která má schopnost se dostávat hluboko do plic, byly zjištěny vysoké koncentrace především As, Cd, Cr, Ni, Pb, S, Sb, Se, Ti a Zn. Netěkavé prvky se začlení do popela.

Plynným zplodinám se podrobně věnuje kapitola 1.

### 3.7.1 Stanovení obsahu celkového uhlíku (TC) a síry (TS)

Stanovení se provádí v elementárním analyzátoru. Zařízení analyzuje simultánně obsah celkového uhlíku TC (total carbon) a celkové síry TS (total sulfur), nebo lze (pouze v některých analyzátoch) měřit obsah anorganického uhlíku TIC (total inorganic carbon). Měření je možno provádět v odporové nebo indukční peci.

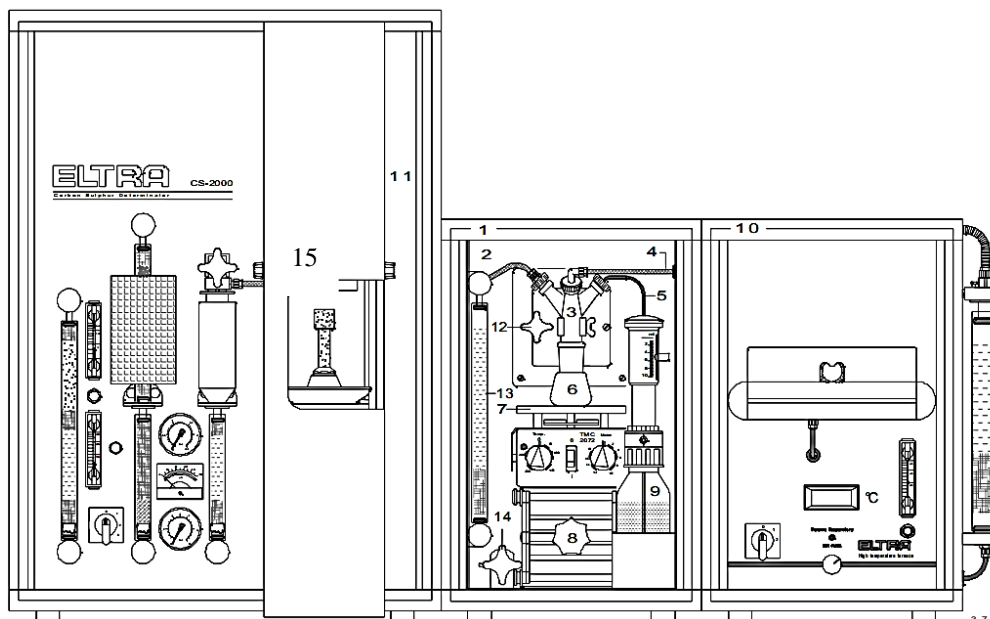
Při stanovení TC a TS v odporové peci (viz 10 na Obr. 3.25) se vzorky spalují v keramické lodičce. Maximální možná pracovní teplota pece je 1550 °C a doporučená pracovní teplota pro vzorky uhlí je 1350 °C. Během měření je do pece vháněn O<sub>2</sub>, který je poté i nosným plynem. C a S se oxidují na CO<sub>2</sub> a SO<sub>2</sub>. Tyto spaliny odchází přes lapače prachu a vlhkosti naplněné chloristanem hořečnatým do IČ detektorů.

Princip detekce v celách s IČ detektory je založen na absorpci infračerveného záření CO<sub>2</sub> a SO<sub>2</sub>, které absorbují charakteristické vlnové délky. Absorpční spektrum je pak dáno počtem, uspořádáním a typem atomů v molekule plynu. Zdroj vyzařuje široké pásmo IČ záření. To je pak rozděleno přes rotující střídač. IČ záření prochází měřicími drahami, přes které prochází spaliny a nosný plyn. V závislosti na složení plynu jsou některé části IČ spektra absorbovány. Míra absorpce je úměrná koncentraci plynu.

Spalování vzorku v indukční peci se provádí ve spalovacím kelímku vystaveném vysokofrekvenční indukci. Do spalovacího kelímku se naváží wolfram, železo a vzorek. Kelímek se směsí se vkládá na podstavec do indukční cívky oscilačního obvodu. Wolfram se železem jsou akcelerátorem hoření. Pak je indukci v kelímku generováno teplo, kterým se spaluje vzorek za současného dodávání O<sub>2</sub>. Vzniklé spaliny jsou odváděny a analyzovány shodným postupem jako u spalování vzorků v odporové peci.

Stanovení celkového anorganického uhlíku (TIC) je založeno na oxidaci karbonátů na CO<sub>2</sub>. Pevný vzorek se při tomto stanovení zahřívá v Erlenmeyerově baňce a mineralizuje zředěnou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1:1). Do spalovacího prostoru je vháněn O<sub>2</sub>, který vzniklý CO<sub>2</sub> přenáší do již zmíněných detektorů. Tam je koncentrace plynu vyhodnocena shodně jako v modulu TC. Metodou lze stanovit i snadno rozložitelné uhličitany, ale už ne obsah uhlíku např. v grafitu, sazích nebo kyanidech.

Pro příklad je zde uveden analyzátor Eltra CS 2000 (viz Obr. 3.25). Pracovní postup stanovení uhlíku a síry ve vzorcích uhelných odvalů v odporové peci je uveden na konci kapitoly (viz 0).



Obr. 3.25 Eltra CS – 2000

- |  |                                     |
|--|-------------------------------------|
| 1 – TIC modul                            | 9 – zásobník $H_3PO_4$ s dávkovačem |
| 2 – spojení s analyzátorem               | 10 – odporová pec                   |
| 3 – odvod plynů                          | 11 – analyzátor                     |
| 4 – propojení s pecí                     | 12 – regulátor polohy               |
| 5 – přísun $H_3PO_4$                     | 13 – lapač vlhkosti                 |
| 6 – Erlenmeyerova titrační baňka         | 14 – sání do analyzátoru            |
| 7 – topné těleso s magnetickou míchačkou | 15 – indukční pec                   |
| 8 – podstavec s regulací výšky           |                                     |



### Shrnutí pojmů podkapitoly 3.7

Uhelná hmota, uhelný odval, samovzněcování uhelných odvalů, plynné emise hoření.



### Otázky k probranému učivu

- Otázka 3.24 Z jakého důvodu dochází k samovzněcování uhelných odvalů?
- Otázka 3.25 Které emise se uvolňují při hoření uhlí?
- Otázka 3.26 Jaký je princip elementární analýzy?



## Laboratorní úlohy

### Úloha 3.1 Stanovení obsahu sušiny ve vzorku

Procento **sušiny** udává, kolik gramů vody je ve 100 g právě analyzovaného vzorku.

#### Pracovní postup:

1. do vysoušecí misky se naváží 5 – 10 g půdního vzorku s původní vlhkostí,
2. vzorky v misce s víčkem se zváží na analytických vahách s nejvyšší možnou přesností,
3. vzorky se suší při teplotě  $\pm 60\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 2 hodin a následně se dosušují při teplotě  $105\text{ }^\circ\text{C}$  alespoň čtyři hodiny,
4. po vysušení se vzorek uzavře víčkem a umístí do exsikátoru, po zchlazení se zváží.

#### Výpočty:

- Obsah vody ve vzorku:

$$x = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \text{ (hm. \%)}$$

kde  $m_1$  – hmotnost vzorku před vysušením, tj. navážka původního vzorku (g) a  
 $m_2$  – hmotnost vzorku po vysušení do konstantní hmotnosti (g);

- Obsah sušiny ve vzorku:

$$y = 100 - x \text{ (hm. \%)}$$

- Výpočet hmotnostní vlhkosti ve vzorku:

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot 100 \text{ (hm. \%)}$$

**Závěr:** Do protokolu se uvede obsah sušiny ve vzorku.

### Úloha 3.2 Stanovení pH půdy

**pH** je definováno jako záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových iontů.

- Chemikálie
  - Chlorid draselný, krystalický, p. a.
  - Tlumivé roztoky (pH: 4,01; 7,00 a 10,00)
  - Pracovní postup (podle ČSN ISO 10390)
1. Příprava roztoku KCl o koncentraci 1 mol/l:
    - 74,5 g chloridu draselného se rozpustí v asi 400 ml destilované vody,
    - roztok se kvantitativně převede do odměrné baňky na 1000 ml a doplní se destilovanou vodou po rysku.
  2. Příprava půdní suspenze
    - Do vhodné nádoby se dávkuje 10 g upraveného půdního vzorku (Sušení vzorků může významně ovlivnit pH vzorku, proto se nesmí vzorek sušit při teplotě vyšší než 40 °C).
    - Přidá se 50 ml roztoku chloridu draselného (pětinásobek navážky),
    - Za pomoci mechanické třepačky se intenzívně 5 min. míchá. Po nejméně 30 min. stání (max. 24 hod.) se provede měření.
  3. Nastavení pH-metru a měření
    - Přístroj se uvede do provozu podle doporučení výrobce, provede se kalibrace (rozdíl teplot mezi tlumivými roztoky a půdní suspenzí by neměl být vyšší než 1 °C).
    - Suspenze se těsně před měřením intenzívně promíchá.
    - Po ustálení hodnoty pH se provede odečet (údaj je považován za stabilní, pokud změna pH za 5 sekund není vyšší než 0,02 jednotek pH). Doba potřebná pro dosažení rovnováhy je zpravidla 1 min. nebo méně).

**Závěr:** Do protokolu se uvede hodnota pH půdy.

### Úloha 3.3 Příklady přípravy půdních extraktů

#### Příprava půdního extraktu dle Mehlicha II

- Příprava extrakčního roztoku podle Mehlicha II: V přibližně 750 ml destilované vody se postupně rozpustí 11,5 ml kyseliny octové, 10,7 g chloridu amonného, 0,56 g fluoridu amonného a přidá se 1 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Po vytemperování se objem doplní na 1000 ml.
- Do uzavíratelné skleněné nádoby o objemu 500 ml se naváží 10 g upraveného půdního vzorku (jemnoz. I). Dávkovacím zařízením nebo odměrným válcem se přidá 100 ml extrakčního roztoku podle Mehlicha II a po uzavření se extrahuje na rotační třepačce 10 minut při otáčkách  $50 \pm 5$  ot./min. Po extrakci se suspenze ihned filtruje přes hustý filtrační papír. Těsně před filtrací se obsah promíchá. Extrakt není stálý, všechna měření je třeba provést v den jeho přípravy.

#### Příprava půdního extraktu dle Göhlera

- Příprava extrakčního roztoku podle Göhlera: V 500 ml destilované vody se rozpustí 6,7g octanu sodného ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), přidá se 30 ml koncentrované kyseliny octové a množství roztoku se upraví na objem 1000 ml. pH extrakčního roztoku je  $3,6 \pm 0,1$ .
- Do uzavíratelné skleněné nádoby o objemu 500 ml se naváží 10 g upraveného půdního vzorku (jemnoz. I – viz kapitola 6). Dávkovacím zařízením nebo odměrným válcem se přidá 100 ml extrakčního roztoku podle Göhlera a po uzavření se extrahuje na rotační třepačce 60 minut. Protože výluhy bývají zbarveny a to ruší spektrofotometrická stanovení, je nutné jejich odbarvení: Po extrakci se k suspenzi přidá lžička (1,5-2 g) aktivního uhlí, důkladně promíchá a ihned filtruje přes hustý filtrační papír. Není-li získaný filtrát čirý a bezbarvý, je nutno odbarvení opakovat. Extrakt není stálý, všechna měření je třeba provést v den jeho přípravy.

### Úloha 3.4 Stanovení přijatelných živin v půdě

#### Stanovení fosforu spektrofotometricky

- **Příprava kalibračních roztoků:** Do 50 ml odměrných baněk se odpipetuje stejné množství vyluhovacího roztoku Mehlich II (resp. M III, či Göhler) jako u zkušebních vzorků (obvykle 5 ml). Z pracovního standardního roztoku fosforu se do odměrných baněk odpipetuje 0, 2, 4, 6, 8 a 10 ml. Dále se postupuje jako u vzorků. Tyto roztoky obsahují: 0, 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 a 0,05 mg P/50 ml. To odpovídá: 0, 20, 40, 60, 80 a 100 mg P/kg půdy.
- **Zkušební vzorky:** Do 50 ml odměrných baněk se odpipetuje 5 ml (případně jiný objem obsahující 0,005 – 0,04 mg P) výluhu podle Mehlicha II (resp. Mehlicha III, či Göhlera) a zředí se asi 25 ml vody, přidá se 1 ml molybdenového činidla a roztoky se promíchají. Potom se přidá 1 ml zředěného chloridu cínatého a znovu se roztoky promíchají. Po 10 minutách stání se přidá 2,5 ml roztoku síranu hydrazinu a doplní se vodou po rysku. Vybarvené roztoky se měří po 60 minutách na spektrofotometru při vlnové délce 660 nm proti slepému vzorku v 1 cm kyvetě.

#### Stanovení draslíku atomovou emisní spektrometrií (AES)

- **Příprava kalibračních roztoků:** Do odměrných baněk na 100 ml se pipetuje 0, 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0 a 10,0 ml zásobního standardního roztoku a baňky se doplní vodou po rysku. Koncentrace draslíku v jednotlivých odměrných baňkách je 0, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 a 100 mg/l a odpovídá 0, 50, 100, 200, 300, 400, 600, 800 a 1000 mg draslíku na kg půdy.
- **Zkušební vzorky:** Draslík se měří přímo ve výluhu. Pro slepé stanovení se použije vyluhovací roztok, který se použije i pro případné ředění vzorků. Výsledky se vyhodnocují metodou kalibrační křivky za využití programového vybavení přístroje a uvádějí se na celé mg draslíku na kilogram půdy.

### Stanovení vápníku a hořčíku atomovou absorpční spektrometrií (AAS)

- **Příprava kalibračních roztoků:** Do odměrných baněk na 100 ml se pipetuje směsný pracovní roztok Ca a Mg podle tabulky, 5 ml extrakčního roztoku a 10 ml zásobního roztoku lanthanu. Baňky se doplní po rysku vodou.

poř. č.	1	2	3	4	5	6	7	8
SP	0,5	1	2	4	6	10	15	20
$\rho_{Mg}$	0,125	0,25	0,50	1,00	1,50	2,50	3,75	5,00
$\rho_{Ca}$	1,25	2,50	5,00	10,0	15,0	25,0	37,5	50,0
Mg	25	50	100	200	300	500	750	1000
Ca	250	500	1000	2000	3000	5000	7500	10000

kde  $SP$  dávkovaný objem směsného pracovního standardního roztoku Ca a Mg (ml),

$\rho_{Mg}$  hmotnostní koncentrace hořčíku (mg/l),

$\rho_{Ca}$  hmotnostní koncentrace vápníku (mg/l),

$Mg$  obsah hořčíku v půdě (mg/kg),

$Ca$  obsah vápníku v půdě (mg/kg).

- **Parametry měření:** Atomový absorpční spektrometr se nastaví podle doporučení výrobce, nastaví se parametry uvedené v následující tabulce:

Parametr	Mg	Ca
Vlnová délka (nm)	285,2	422,7
Optická šířka štěrbin (nm)	0,50	0,50
Výbojka s dutou katodou – žhavicí proud (mA)	3	8

Pro měření se používá štěrbinový hořák pro plamen acetylen - vzduch. Měření probíhá ve stechiometrickém plameni. Integrace probíhá 3 s po prodlevě 3 - 5 s.

- **Zkušební vzorky:** Do zkumavek o vhodném objemu se pipetuje na 0,500 ml vzorku (resp. 0,25 ml) a 9,5 ml (resp. 4,75 ml) pracovního roztoku lanthanu. Po pečlivém promíchání se naředěné vzorky měří stejným způsobem jako kalibrační roztoky. Výsledky se udávají v mg na kg půdy na celá čísla. Pro slepé stanovení se smíchá 0,50 ml (resp. 0,25 ml) vyluhovacího roztoku s 9,5 ml (resp. 4,75 ml) pracovního roztoku lanthanu.

**Závěr:** Do protokolu se uvede obsah přijatelných živin v půdě.



### Úloha 3.5 Stanovení uhlíku a síry ve vzorcích uhelných odvalů v odporové peci

**Princip:** Vzorek je spálen v odporové peci za přítomnosti  $O_2$ , vzniklý  $CO_2$  a  $SO_3$  je detekován infračerveným detektorem a koncentrace uhlíku a síry je softwarově vyhodnocena.

**Přístroje a zařízení:** CS-2000 – analyzátor

#### **Postup:**

1. puštění tlakových lahví –  $O_2$ , stlačený vzduch,
2. přepnutí hlavního vypínače (7) do pozice 2 (10 min. proplach přístroje),
3. puštění software,
4. vytárování vah se spalovací lodičkou,
5. navážení vzorku (cca 100 mg vzorku uhelného odvalu); F4 – přenesení navážky do PC,
6. umístění lodičky do pícky; F5 – spuštění analýzy,
7. po uvolnění veškerého  $CO_2$  ze vzorku se signál v analyzátoru vrátí na úroveň základní hodnoty (baseline) a analýza se ukončí – na monitoru se zobrazí výsledky stanovení.

**Závěr:** Do protokolu se uvede obsah uhlíku a síry v uhelných odvalech.



## Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

JANDÁK, J., PRAX, A., POKORNÝ, E. *Půdoznalství*. 1. vyd. dotisk. Brno: Mendlova zemědělská univerzita v Brně, 2004. 142 s. ISBN 80-7157-559-3.

Ministerstvo životního prostředí České republiky [online]. [2007]. Dostupný z WWW: <<http://www.mzp.cz/cz/puda>>.

LANÍK, J., HALADA, J. *Knih o půdě I. [díl] : Půda a rostlina*. 1. vyd. Praha: Státní zemědělské nakladatelství, 1960. 259 s.

HOLOUBEK, I. *Chemie životního prostředí I. - IV.* [materiály ke stažení; online]. Dostupný z WWW: <<http://www.recetox.muni.cz/index.php?s=studium&f=download>>.

BENEŠ, S. *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí*. Část 1: Obsahy, akumulace a kritéria hodnocení prvků v zemědělských půdách. Praha: Agrospoj, 1993. 88 s. ISBN 80-7084-051-X.

HERČÍK, M., LAPČÍK, V., OBROUČKA, K. *Ochrana životního prostředí pro inženýrské studium*. Ostrava: Vysoká škola báňská, 1995. 205 s. ISBN 80-7078-255-2.

ČURDOVÁ, E., TVRDÍKOVÁ, M. *Metodický návod pro stanovení kovů v půdě*. Praha: Státní zdravotní ústav, 1994. 28 s.

KOLÁŘOVÁ, I. *Transport vybraných kovů z půdy do rostlin* [bakalářská práce]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 37 s.

<http://hydropedologie.agrobiologie.cz/neporuseny.html>.

DIRKSEN, CH. *Soil physics measurements*. GeoEcology paperback. Catena Verlag, Reiskirchen, Germany, 1999. 154 pp. ISBN 3-923381-43-3.

HILLEL, D. *Environmental Soil Physics*. Academic Press: San Diego, USA, 1998. p. 771. ISBN 0-12-348-525-8.

KUTÍLEK, M. *Vodohospodářská pedologie*. Druhé, přepracované vydání. Praha: SNTL, 1978. 296 s.

KUTÍLEK, M., NIELSEN, D. *Soil Hydrology*. GeoEcology Textbook. Catena Verlag, Cremlingen-Destedt, Germany, 1994. 370 pp. ISBN 3-923381-26-3.

VALLA, M., KOZÁK, J., NĚMEČEK, J., MATULA, S., BORŮVKA, L., DRÁBEK, O. *Pedologické praktikum*. 1. Vyd.. Praha: KPG ČZU, 2000. 148 s. ISBN 80-213-0637-8.

Bc. KROUPOVÁ, K. Stanovení rtuti ve vybraných rybách a rybích výrobcích. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 62 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Pavel Diviš, Ph.D.

<http://hydropedologie.agrobiologie.cz/poruseny.html>.

<http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?kvartace>.

[http://web2.mendelu.cz/af\\_221\\_multitext/vyziva\\_rostlin/html/agrochemie\\_pudy/zivinny\\_rezim.htm](http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/zivinny_rezim.htm).

[http://www.irz.cz/dokumenty/irz/metody\\_mereni/puda/Celkovy\\_fosfor.pdf](http://www.irz.cz/dokumenty/irz/metody_mereni/puda/Celkovy_fosfor.pdf).

<http://www.vurv.cz/sites/File/Publications/ISBN978-80-7427-066-6.pdf>

<http://af.czu.cz/~cernyj/FYTO1/Prednasky-vyziva%20rostlin/Fyto1PDF-KS-02.pdf>.

[http://web2.mendelu.cz/af\\_221\\_multitext/vyziva\\_rostlin/html/agrochemie\\_pudy/puda\\_ca.htm](http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/puda_ca.htm).

Kolektiv autorů. *Uhelné hornictví v ostravsko-karvinském revíru*. Ostrava: Anagram, 2003. 564 s. ISBN 80-7342-016-3 (váz.).

ČSN 72 0121. Základní postup rozboru silikátů - Stanovení oxidu uhličitého vážkovou metodou. Praha: Vydavatelství ÚNMZ, 1. 10. 2009.

MISZ-KENNAN, M., FABIAŇSKA, J. M. Application of organic petrology and geochemistry to coal waste studies. *International Journal of Coal Geology*, roč. 88, č. 1, 1. 10. 2011, s. 1-23, ISSN 0166-5162.

[http://web2.mendelu.cz/af\\_221\\_multitext/vyziva\\_rostlin/html/agrochemie\\_pudy/puda\\_tk.htm](http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/puda_tk.htm).

<http://www.irz.cz/>.

<http://www.fmmi.vsb.cz/miranda2/export/sites-root/fmmi/cs/okruhy/urceno-pro/studenty/podklady-ke-studiu/studijni-opory/616-Pavlikova-Ochrana-vod-a-pud.pdf>.

<http://www.radioaktivita.cz/index.html>.

<http://www.geology.cz/extranet/vav/analyza-zranitelnosti-krajiny/radon>.



## Výpočtové úlohy

- Příklad 1** Stanovte sumární obsah Ca+Mg (tvrdost vody) chelatometricky ve vzorku kohoutkové vody v mmol/l, když při pipetaci této vody a to 2x po 100 ml, byla průměrná spotřeba roztoku chelatonu 3 na indikátor eriochromčern T ze dvou stanovení 2,55 ml. Přesná koncentrace roztoku chelatonu 3 byla 0,0502 mol/l. Průměrná spotřeba roztoku chelatonu 3 při titraci na vápník na indikátorovou směs (thymolftalexon, fluorexon, murexid) byla 1,65 ml, kdy bylo pipetováno opět 2x po 100 ml roztoku kohoutkové vody. Dále pak určete obsah  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  iontů v mg/l.
- Příklad 2** Stanovte obsah chloridů v mg/l ve vzorku minerální vody argentometricky, když při pipetaci 2x po 50 ml minerální vody byla při titraci dusičnanem stříbrným o přesné koncentraci 0,05134 mol/l průměrná spotřeba ze dvou stanovení 13,25 ml. Jako indikátor byl použit roztok chromanu draselného.
- Příklad 3** Bylo spáleno 0,3350 g organické látky v proudu kyslíku a vzniklý  $\text{SO}_2$  byl absorbován v neutrálním roztoku  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Po rozkladu nezreagovaného peroxidu vodíku varem se vzniklá kyselina sírová titrovala roztokem NaOH o přesné koncentraci 0,1056 mol/l, jehož spotřeba činila 15,80 ml. Vypočtete obsah síry v organické látce v %. Jako indikátor při tomto stanovení se používá roztok fenolftaleinu.
- Příklad 4** Stanovte obsah síranů v mg/l v minerální vodě bohaté na sírany po gravimetrickém stanovení. Při pipetaci vzorku minerálky 2x po 200 ml byl stanoven vázkově obsah síranů jako  $\text{BaSO}_4$  po reakci s  $\text{BaCl}_2$  v kyselém prostředí. Využití síranu barnatého byla 0,1258 g a 0,1249 g.
- Příklad 5** Kolik % chloru je v organické látce, aby na navážku 0,04647 g látky se při stanovení chloridů merkurimetricky byla spotřeba  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  16,90 ml o přesné koncentraci 0,0116 mol/l na nitroprussid sodný?
- Příklad 6** Kolik mg Al obsahuje vzorek vody, jestliže se z objemu 250 ml vzorku odpipetuje 25 ml, poté se přidá 50 ml 0,02 mol/l roztoku chelatonu 3, upraví se pH a po zahřátí se přebytek chelatonu 3 retitruje zpětnou titrací pomocí 0,02 mol/l roztoku  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  na indikátor xylenolovou oranž? Spotřeba dusičnanu olovnatého v bodě ekvivalence je 28,00 ml.
- Příklad 7** Vzorek vzduchu objemu 100 ml byl protřepáván s roztokem octanu kademnatého, pak bylo přidáno 10 ml roztoku jodu koncentrace 0,0552 mol/l a 5 ml 0,1 mol/l HCl. Přebytek jodu byl titrován 0,1201 mol/l  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a jeho spotřeba činila 8,12 ml. Jaká je hmotnost a objemová procentualita  $\text{H}_2\text{S}$  v 1 m<sup>3</sup> vzduchu, tedy  $\varphi_{\text{sulfanu}}$ ?  $M(\text{H}_2\text{S}) = 34,08$  g/mol.
- Příklad 8** Objem 10 litrů továrenských kouřových plynů, které kromě  $\text{SO}_2$  neobsahují další redukující látky, byl vpuštěn do 50,00 ml roztoku jodu koncentrace 0,1673 mol/l. Retitrací thiosíranem sodným byla spotřeba thiosíranu 42,10 ml molární koncentrace 0,3855 mol/l. Jaký je objem  $\text{SO}_2$  (za normálních podmínek) v 1 m<sup>3</sup> plynů?
- Příklad 9** Ve vzorku bylo stanoveno železo fotometricky na základě měření absorbance komplexu s kyselinou sulfosalicylovou v alkalickém prostředí. K analýze bylo naváženo 0,1241 g vzorku, po převedení do roztoku byl objem doplněn na 250 ml. Z tohoto základního roztoku bylo pipetováno po 0,50 ml do odměrných baněk objemu 25 ml. Po přidavku reakčních komponent byl roztok doplněn a proměřován. Absorbance třech roztoků byla: 0,455, 0,452, 0,456. Hodnoty kalibračních roztoků jsou následující ( $\mu\text{g Fe} - A$ ): 0,038 - 0,106; 0,154 - 0,235; 0,306 - 0,402; 0,381 - 0,495; 0,449 - 0,580; 0,762 - 0,920. Zjistěte, zda kalibrační regresní přímka prochází počátkem os! Vypočtete procentuální obsah železa ve vzorku.

**Příklad 10** Vypočtete množství formaldehydu ve vzorku vody, když při pipetaci 10 ml vzorku z 1 litrové odměrné baňky byla spotřeba 0,001 mol/l kyseliny sírové na indikátor thymolftalein 8,50 ml.



## Klíč k řešení

**Příklad 1** Stanovte sumární obsah Ca+Mg (tvrdost vody) chelatometricky ve vzorku kohoutkové vody v mmol/l, když při pipetaci této vody a to 2x po 100 ml, byla průměrná spotřeba roztoku chelatonu 3 na indikátor eriochromčern T ze dvou stanovení 2,55 ml. Přesná koncentrace roztoku chelatonu 3 byla 0,0502 mol/l. Průměrná spotřeba roztoku chelatonu 3 při titraci na vápník na indikátorovou směs (thymolftalexon, fluorexon, murexid) byla 1,65 ml, kdy bylo pipetováno opět 2x po 100 ml roztoku kohoutkové vody. Dále pak určete obsah  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  iontů v mg/l.

Řešení:

a) stanovení sumárního obsahu Ca+Mg v mmol/l:

$$n_s = c \cdot V \cdot f_t \text{ [mol/l]},$$

kde  $n_s$  je látkové množství sumy Ca+Mg iontů,  $c$  je přesná koncentrace roztoku chelatonu 3 v mol/l,  $V$  je spotřeba roztoku chelatonu 3 z byrety v litrech a  $f_t$  je faktor titrace, který je u chelatometrického stanovení 1.

$$n_s = 0,0502 \cdot 0,00255 \cdot 1 = 0,000128 \text{ mol} \cdot 1000 = 0,128 \text{ mmol pro 100 ml pipetovaného vzorku}$$

Pokud má být koncentrace v mmol/l, je nutno vynásobit 10x, tedy **1,28 mmol/l je obsah sumy Ca+Mg**.

Jedná se o vzorek měkké vody dle stupnice tvrdosti vody, protože sumární obsah Ca+Mg dle Vyhlášky č. 187/2005 Sb. je menší než 1,3 mmol/l.

b) stanovení obsahu Ca v mmol/l a v mg/l:

$$n_{\text{Ca}} = c \cdot V \text{ [mol/l]},$$

kde  $n_{\text{Ca}}$  je látkové množství sumy Ca iontů,  $c$  je přesná koncentrace roztoku chelatonu 3 v mol/l a  $V$  je spotřeba roztoku chelatonu 3 z byrety v litrech na stanovení Ca.

$$n_{\text{Ca}} = 0,0502 \cdot 0,00165 = 0,00008283 \text{ mol} \cdot 1000 = 0,08283 \text{ mmol pro 100 ml pipetovaného vzorku}$$

Pokud má být koncentrace v mmol/l, je nutno vynásobit 10x, tedy **0,828 mmol/l je obsah Ca**.

$$c_{\text{Ca,hm}} = c_{\text{Ca}} \cdot M_{\text{Ca}}, \text{ kde}$$

$c_{\text{Ca}}$  je molární koncentrace vápníku ve vzorku v mmol/l,  $c_{\text{Ca,hm}}$  je hmotnostní koncentrace vápníku ve vzorku v mg/l a  $M_{\text{Ca}}$  je molární hmotnost vápníku; 40,08 g/mol.

$$\text{Tedy: } c_{\text{Ca,hm}} = 0,828 \cdot 40,08 = \mathbf{33,20 \text{ mg/l Ca.}}$$

c) stanovení obsahu Mg v mmol/l a v mg/l:

$$c_{\text{Mg,hm}} = (c_s - c_{\text{Ca}}) \cdot M_{\text{Mg}},$$

kde  $c_{Mg,hm}$  je hmotnostní koncentrace hořčíku ve vzorku v mg/l,  $c_S$  je sumární obsah vápníku a hořčíku ve vzorku v mmol/l,  $c_{Ca}$  je molární koncentrace vápníku ve vzorku v mmol/l a  $M_{Mg}$  je molární hmotnost hořčíku; 24,32 g/mol.

Platí:  $c_{Mg,hm} = (1,280 - 0,828) \cdot 24,32 = \mathbf{10,99 \text{ mg/l Mg a } 0,452 \text{ mmol/l Mg}}$ .

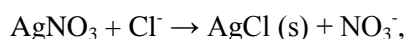
Výsledek: Bylo stanoveno, že sumární obsah Ca+Mg ve vzorku kohoutkové vody je 1,28 mmol/l, tedy tento typ vody obsahuje 33,20 mg/l Ca a 10,99 mg/l Mg. Jedná se o typ vody měkké z pohledu vyhlášky č. 187/2005 Sb. Poměr Ca/Mg je 3,02. Obsah Ca je cca 3x vyšší než obsah Mg.

Pozn. Většina vod má převažující množství Ca nad Mg. Velké rozdíly jsou však u vod odpadních, či silně mineralizovaných Mg.

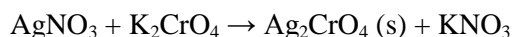
**Příklad 2** Stanovte obsah chloridů v mg/l ve vzorku minerální vody argentometricky, když při pipetaci 2x po 50 ml minerální vody byla při titraci dusičnanem stříbrným o přesné koncentraci 0,05134 mol/l průměrná spotřeba ze dvou stanovení 13,25 ml. Jako indikátor byl použit roztok chromanu draselného.

Řešení:

Titrace probíhá dle rovnice (stanovení chloridů dle Mohra):



kdy vzniká sraženina AgCl (s),  $f_t$  – faktor titrace je 1 (stechiometrický koeficient stanovované složky/stechiometrický koeficient druhé složky=1/1, tedy 1).



(indikace bodu ekvivalence)

$$m_{\text{Cl}} = c_{\text{Ag}} \cdot V_{\text{Ag}} \cdot M_{\text{Cl}} \cdot f_t \cdot 1000,$$

kde  $m_{\text{Cl}}$  je hmotnost chloridů v pipetovaném vzorku vody v mg,  $c_{\text{Ag}}$  je přesná koncentrace odměrného činidla AgNO<sub>3</sub> v mol/l,  $V_{\text{Ag}}$  je spotřebovaný objem na stanovení obsahu chloridů titračně v litrech,  $M_{\text{Cl}}$  je molární hmotnost chloru (chloridů); 35,453 g/mol,  $f_t$  je faktor titrace; 1 a 1000 je přepočet na mg.

$$m_{\text{Cl}} = 0,05134 \cdot 0,01325 \cdot 35,453 \cdot 1 \cdot 1000 = 24,12 \text{ mg Cl}^- \text{ pro } 100 \text{ ml pipetovaného vzorku}$$

Pokud má být obsah chloridů v mg/l, je nutno výsledek vynásobit 10x, tedy **241,2 mg/l je obsah Cl<sup>-</sup>**.

Výsledek: Bylo stanoveno, že obsah chloridů v předložené minerální vodě je 241,2 mg/l.

**Příklad 3** Bylo spáleno 0,3350 g organické látky v proudu kyslíku a vzniklý SO<sub>2</sub> byl absorbován v neutrálním roztoku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Po rozkladu nezreagovaného peroxidu vodíku varem se vzniklá kyselina sírová titrovala roztokem NaOH o přesné koncentraci 0,1056 mol/l, jehož spotřeba činila 15,80 ml. Vypočítejte obsah síry v organické látce v %. Jako indikátor při tomto stanovení se používá roztok fenolftaleinu.

Řešení:

Titrace probíhá dle rovnice (stanovení kyseliny sírové hydroxidem sodným-neutralizační titrace):

$H_2SO_4 + 2 NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2 H_2O$ ,  $f_t = 1/2$  (stanovujeme S, jako kyselinu sírovou k NaOH, jako poměr stechiometrických koeficientů těchto látek)

$$w_s = \frac{c_h \cdot V_h \cdot M_S \cdot f_t}{m_n} \cdot 100,$$

kde  $w_s$  je hmotnostní % síry,  $c_h$  je přesná koncentrace NaOH v mol/l,  $V_h$  je spotřeba NaOH z byrety na titraci kyseliny sírové v litrech,  $M_S$  je molární hmotnost síry; 32,064 g/mol,  $f_t$  je faktor titrace; 0,5 a  $m_n$  je původní navážka vzorku v g.

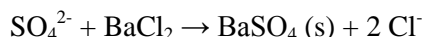
$$w_s = \frac{0,1056 \cdot 0,01580 \cdot 32,064 \cdot 0,5}{0,3350} \cdot 100 = \mathbf{7,99 \% S}$$

Výsledek: Bylo stanoveno, že obsah síry ve vzorku je 7,99 %.

**Příklad 4** Stanovte obsah síranů v mg/l v minerální vodě bohaté na sírany po gravimetrickém stanovení. Při pipetaci vzorku minerálky 2x po 200 ml byl stanoven vázkově obsah síranů jako BaSO<sub>4</sub> po reakci s BaCl<sub>2</sub> v kyselém prostředí. Vyvážka síranu barnatého byla 0,1258 g a 0,1249 g.

Řešení:

Srážení síranů ze vzorku probíhá:



Průměrná vyvážka BaSO<sub>4</sub> po srážení síranů z obou stanovení je 0,12535 g na pipetovaný objem 200 ml vzorku.

Přímou úměrou lze vypočítat:

$$\begin{array}{l} \uparrow 0,12535 \text{ g BaSO}_4 \dots\dots M_{\text{síranu barnatého}} 233,3886 \text{ g/mol BaSO}_4 \uparrow \\ x \text{ g SO}_4^{2-} \dots\dots M_{\text{síranů}} 96,0616 \text{ g/mol SO}_4^{2-} \end{array}$$


---

$$x = \frac{96,0616}{233,3886} \cdot 0,12535 = 0,051593 \text{ g} \cdot 1000 = 51,593 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ na } 200 \text{ ml, po přepočtu na } 1 \text{ liter, tedy násobení } 5x, \text{ bude obsah síranů pak } \mathbf{258,0 \text{ mg/l.}}$$

Výsledek: Bylo stanoveno, že obsah síranů ve vzorku minerálky je 258,0 mg/l.



**Příklad 5** Kolik % chloru je v organické látce, aby na navážku 0,04647 g látky se při stanovení chloridů merkurimetry byla spotřeba  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  16,90 ml o přesné koncentraci 0,0116 mol/l na nitroprussid sodný?

Řešení:

Stanovení probíhá dle rovnice:



$$m_{\text{Cl}} = c_{\text{Hg}} \cdot V_{\text{Hg}} \cdot M_{\text{Cl}} \cdot f_t$$

$$w_{\text{Cl}} = (m_{\text{Cl}}/m_n) \cdot 100$$

Souhrnně:

$$w_{\text{Cl}} = \frac{c_{\text{Hg}} \cdot V_{\text{Hg}} \cdot M_{\text{Cl}} \cdot f_t}{m_n} \cdot 100,$$

kde  $m_{\text{Cl}}$  je hmotnost chloru v g,  $c_{\text{Hg}}$  je molární koncentrace dusičnanu rtuťnatého v mol/l,  $V_{\text{Hg}}$  je spotřeba z byrety pro dusičnan rtuťnatý v litrech,  $M_{\text{Cl}}$  je molární hmotnost chloru; 35,453 g/mol,  $f_t$  je faktor titrace; 2,  $m_n$  je navážka vzorku v g a  $w_{\text{Cl}}$  je hmotnostní procento chloru v %.

Pak:

$$w_{\text{Cl}} = \frac{0,01160 \cdot 16,90 \cdot 35,453 \cdot 2}{0,04647} \cdot 100 = \mathbf{29,91 \% \text{ chloru.}}$$

Výsledek: Bylo stanoveno, že obsah chloru ve vzorku je 29,91 %.

**Příklad 6** Kolik mg Al obsahuje vzorek vody, jestliže se z objemu 250 ml vzorku odpipetuje 25 ml, poté se přidá 50 ml 0,02 mol/l roztoku chelatonu 3, upraví se pH a po zahřátí se přebytek chelatonu 3 retitruje zpětnou titrací pomocí 0,02 mol/l roztoku  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  na indikátor xylenolovou oranž? Spotřeba dusičnanu olovnatého v bodě ekvivalence je 28,00 ml.

Řešení:

Titrace probíhá dle rovnice:



$$m_{\text{Al}} = (c_{\text{CH}} \cdot V_{\text{CH}} - c_{\text{Pb}} \cdot V_{\text{Pb}} \cdot f_{t1}) \cdot M_{\text{Al}} \cdot f_{t2},$$

kde  $m_{\text{Al}}$  je hmotnost Al v g,  $c_{\text{CH}}$  je přesná koncentrace roztoku chelatonu 3 v mol/l,  $V_{\text{CH}}$  je objem chelatonu 3 v litrech a to přebytek při retitraci,  $c_{\text{Pb}}$  je přesná koncentrace roztoku odměrného roztoku olovnaté soli v mol/l,  $V_{\text{Pb}}$  je objem olovnaté soli spotřebovaný v bodě ekvivalence z byrety v litrech,  $f_{t1}$  je faktor titrace pro stanovení Al; 1,  $M_{\text{Al}}$  je molární hmotnost Al; 26,98 g/mol a  $f_{t2}$  je faktor titrace pro zpětnou retitraci na Pb sůl; 1.

$$m_{\text{Al}} = [(0,05 \cdot 0,02) - (0,02 \cdot 0,028 \cdot 1)] \cdot 26,98 \cdot 1 = 0,011871 \text{ g Al,}$$

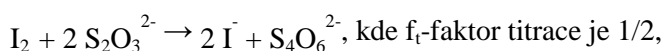
po přepočtu na mg Al, tedy x1000, pak 11,871 mg Al, avšak protože jsme pipetovali 25 ml z odměrné baňky objemu 250 ml, tedy  $250/25 = 10$ , což je faktor ředění, pak je nutné násobit výsledek ještě x10, tzn. **118,71 mg Al**.

Výsledek: Bylo stanoveno, že obsah hliníku ve vzorku je 118,71 mg.

**Příklad 7** Vzorek vzduchu objemu 100 ml byl protřepáván s roztokem octanu kademnatého, pak bylo přidáno 10 ml roztoku jodu koncentrace 0,0552 mol/l a 5 ml 0,1 mol/l HCl. Přebytek jodu byl titrován 0,1201 mol/l  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a jeho spotřeba činila 8,12 ml. Jaká je hmotnost a objemová procentualita  $\text{H}_2\text{S}$  v  $1 \text{ m}^3$  vzduchu, tedy  $\varphi_{\text{sulfanu}}$ ?  $M(\text{H}_2\text{S}) = 34,08 \text{ g/mol}$ .

Řešení:

Titrace probíhají dle rovnic:



$$m_{\text{sulfan}} = [(c_{\text{jod}} \cdot V_{\text{jod}}) - (c_{\text{th}} \cdot V_{\text{th}} \cdot f_{t1})] \cdot f_{t2} \cdot M_{\text{sulfan}},$$

kde  $m_{\text{sulfan}}$  je hmotnost sulfanu v g,  $c_{\text{jod}}$  je přesná koncentrace roztoku jodu v mol/l,  $V_{\text{jod}}$  je objem jodu v přebytku při retitraci v litrech,  $c_{\text{th}}$  je přesná koncentrace roztoku thiosíranu sodného v mol/l,  $V_{\text{th}}$  je spotřeba thiosíranu sodného v bodě ekvivalence v litrech,  $f_{t1}$  je faktor titrace titraci jodu na thiosíran; 0,5,  $f_{t2}$  je faktor titrace pro stanovení sulfanu na octan kademnatý; 1 a  $M_{\text{sulfan}}$  je molární hmotnost sulfanu; 34,08 g/mol.

$$m_{\text{sulfan}} = [(0,0552 \cdot 0,010) - (0,1201 \cdot 0,00812 \cdot 0,5)] \cdot 1 \cdot 34,08 = 0,0021945 \text{ g sulfanu ve } 100 \text{ ml (cm}^3\text{) vzduchu, pak v } 1 \text{ litru je } 0,021945 \text{ g/l a v } 1 \text{ m}^3 \text{ vzduchu násobit pak } \times 1000 = \mathbf{21,945 \text{ g/m}^3}.$$

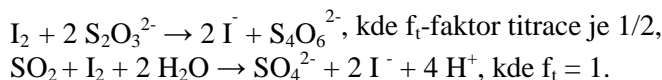
$$\varphi_{\text{sulfan}} = \frac{21,945}{34,08} \cdot \frac{22,41}{1000} = 0,01443 \cdot 100 = \mathbf{1,44 \% \text{ sulfanu}}.$$

22,41 l/mol je množství plynu za ideálních podmínek a 1000 je 1000 litrů.

Výsledek: Bylo stanoveno, že obsah sulfanu ve vzduchu v  $1 \text{ m}^3$  je  $21,945 \text{ g/m}^3$ , což je 1,44 % (v/v) ve vzorku.

**Příklad 8** Objem 10 litrů továrenských kouřových plynů, které kromě SO<sub>2</sub> neobsahují další redukující látky, byl vpuštěn do 50,00 ml roztoku jodu koncentrace 0,1673 mol/l. Retitrací thiosíranem sodným byla spotřeba thiosíranu 42,10 ml molární koncentrace 0,3855 mol/l. Jaký je objem SO<sub>2</sub> (za normálních podmínek) v 1 m<sup>3</sup> plynů?

Řešení:



$$m_{\text{oxidu siřičitého}} = [(c_{jod} \cdot V_{jod}) - (c_{th} \cdot V_{th} \cdot f_{t1})] \cdot f_{t2} \cdot M_{\text{oxidu siřičitého}}$$

kde  $m_{\text{oxidu siřičitého}}$  je hmotnost SO<sub>2</sub> v g,  $c_{jod}$  je přesná koncentrace roztoku jodu v mol/l,  $V_{jod}$  je objem jodu v přebytku při retitraci v litrech,  $c_{th}$  je přesná koncentrace roztoku thiosíranu sodného v mol/l,  $V_{th}$  je spotřeba thiosíranu sodného v bodě ekvivalence v litrech,  $f_{t1}$  je faktor titrace titrací jodu na thiosíran; 0,5,  $f_{t2}$  je faktor titrace pro stanovení SO<sub>2</sub> na jod; 1 a  $M_{\text{oxidu siřičitého}}$  je molární hmotnost SO<sub>2</sub>; 64,06 g/mol.

$$m_{\text{oxidu siřičitého}} = (0,1673 \cdot 0,050 - 0,3855 \cdot 0,0421 \cdot 0,5) \cdot 1 \cdot 64,06 = 0,016029 \text{ g v 10 litrech, tedy } 0,0016029 \text{ g/l,}$$

$$\text{tedy } 1,603 \text{ mg/l a v 1000 litrech, tedy } 1 \text{ m}^3 \text{ pak } \mathbf{1603 \text{ mg/m}^3}.$$

$$V_{\text{oxidu siřičitého}} = (1,603 \text{ g} / 64,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot 22,41 \text{ l/mol} = 0,5608 \text{ litrů} = \mathbf{561 \text{ ml SO}_2}.$$

Výsledek: Bylo stanoveno, že obsah SO<sub>2</sub> ve vzduchu v 1 m<sup>3</sup> je 1,603 g/m<sup>3</sup>, což je 561 ml SO<sub>2</sub> ve vzorku 10 litrů továrenských kouřových plynů.

**Příklad 9** Ve vzorku bylo stanoveno železo fotometricky na základě měření absorbance komplexu s kyselinou sulfosalicylovou v alkalickém prostředí. K analýze bylo naváženo 0,1241 g vzorku, po převedení do roztoku byl objem doplněn na 250 ml. Z tohoto základního roztoku bylo pipetováno po 0,50 ml do odměrných baněk objemu 25 ml. Po přidavku reakčních komponent byl roztok doplněn a proměřován. Absorbance třech roztoků byla: 0,455, 0,452, 0,456. Hodnoty kalibračních roztoků jsou následující (μg Fe - A): 0,038 - 0,106; 0,154 - 0,235; 0,306 - 0,402; 0,381 - 0,495; 0,449 - 0,580; 0,762 - 0,920. Zjistěte, zda kalibrační regresní přímka prochází počátkem os! Vypočtěte procentuální obsah železa ve vzorku.

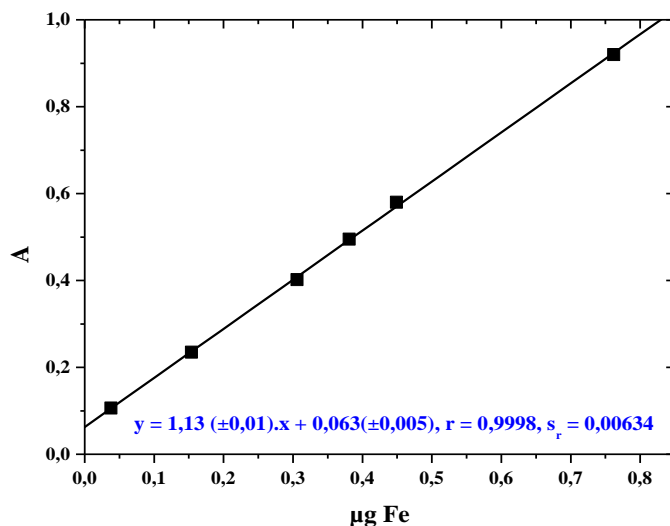
Řešení:

μg Fe	A
0,038	0,106
0,154	0,235
0,306	0,402
0,381	0,495
0,449	0,580
0,762	0,920
vzorek	A
x	0,454 průměrná absorbance ze 3 stanovení pro vzorek

Rovnice regrese, kalibrační přímka pro stanovení Fe fotometricky:

$$y = a \cdot x + b$$

$$y = 1,130 (\pm 0,010) \cdot x + 0,063 (\pm 0,005), r = 0,9998, s_r = 0,00634$$



Kalibrace neprochází počátkem, viz koeficient b. Směrnice je 1,130.

Výpočet obsahu Fe z kalibrace je:

$$y = 1,130 \cdot x + 0,063$$

$$0,454 = 1,130 \cdot x + 0,063$$

**x = 0,346 µg Fe v 0,50 ml vzorku**

Po přepočtu na odměrnou baňku 250 ml a navážku je obsah Fe v % dán:

$$x = ((0,346 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot 500) / 0,1241 \text{ g}) \cdot 100 = \mathbf{0,14 \% \text{ Fe}}$$

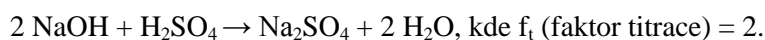
500 je faktor zředění, protože do 25 ml bylo dáno 0,5 ml, tj.  $25/0,5 = 50x$  a po přepočtu na 250 ml, ještě  $\times 10$ , tedy  $50 \cdot 10 = 500$ , což je faktor ředění.

Výsledek: Bylo stanoveno, že obsah Fe ve vzorku je 0,14 % a kalibrační přímka neprochází počátkem.

**Příklad 10** Vypočtete množství formaldehydu ve vzorku vody, když při pipetaci 10 ml vzorku z 1 litrové odměrné baňky byla spotřeba 0,001 mol/l kyseliny sírové na indikátor thymolftalein 8,50 ml.

Řešení:

Stanovení je založeno na reakci formaldehydu s bezvodým siřičitanem sodným, kdy se uvolní ekvivalentní množství NaOH. Toto ekvivalentní množství NaOH, které se rovná obsahu formaldehydu, se poté titruje kyselinou sírovou (acidimetrická titrace) na indikátor thymolftalein z modrého zbarvení do odbarvení roztoku. Jedná se o neutralizační titraci. Hodnota pH přechodu indikátoru v bodě ekvivalence je 9,3. Titrace probíhá v alkalickém prostředí, viz rovnice:



Platí:

$m = c \cdot V \cdot M \cdot f_t$ , přičemž

$$m_{\text{formaldehyd}} = c_{\text{kys}} \cdot V_{\text{kys}} \cdot M_{\text{formaldehyd}} \cdot f_t,$$

kde  $m_{\text{formaldehyd}}$  je vypočtená hmotnost formaldehydu v g,  $c_{\text{kys}}$  je přesná koncentrace kyseliny sírové v mol/l,  $V_{\text{kys}}$  je spotřeba kyseliny sírové v litrech,  $M_{\text{formaldehyd}}$  je molární hmotnost formaldehydu, 30,0262 g/mol a  $f_t$  je faktor titrace (reagují 2 molekuly NaOH s jednou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Hodnota 1000 je na přepočítání z g na mg.

$m_{\text{formaldehyd}} = 0,001 \cdot 0,0085 \cdot 30,0262 \cdot 2 \cdot 1000 = 0,5104$  mg formaldehydu na pipetovaný objem vzorku - tedy 10 ml, který byl pipetován k analýze. Pokud chceme přepočítat koncentraci na objem 1000 ml, tedy 1 l, je nutné násobit x100, tedy:

0,5104 mg formaldehydu v 10 ml pipetovaného roztoku vzorku x100 = **51,04 mg/l formaldehydu.**

Výsledek: Vzorek má koncentraci formaldehydu z titračního stanovení 51,04 mg/l.

## Seznam obrázků:

<b>1</b>	<b>MONITORING OVZDUŠÍ (PAVLOVSKÝ)</b> .....	<b>8</b>
<b>Obr. 1.1</b>	Porovnání meziročního vývoje údajů o emisích v jednotlivých kategoriích v letech 2007–2011 v ČR.....	16
<b>Obr. 1.2</b>	Plastový vak na odběr plyných vzorků.....	19
<b>Obr. 1.3</b>	Odběrová aparatura pro absorpci plyné škodliviny z ovzduší.....	21
<b>Obr. 1.4</b>	Nástavec sondy pro oddělení hrubých částic i s popisem, včetně rovnice pro vnější průměr sondy.....	23
<b>Obr. 1.5</b>	Izokinetické (A) a neizokinetické (B) vzorkování.....	24
<b>Obr. 1.6</b>	Impingery na odběr plyných vzorků.....	24
<b>Obr. 1.7</b>	Odběrové myši pro odběr plyných vzorků (vlevo skleněné, vpravo z PVC).....	25
<b>Obr. 1.8</b>	Pipeta s pístem pro odběr plynu, délky 400 mm, nerezový materiál.....	25
<b>Obr. 1.9</b>	Kovové cylindry.....	25
<b>Obr. 1.10</b>	Odběrová souprava OS-2 pro odběr plynů a kapalin.....	26
<b>Obr. 1.11</b>	Vzorkovací systém pro standardní plyny (sestava s přerušováním toku plynu – Stop flow).....	26
<b>Obr. 1.12</b>	Vzorkovací systém (sestava s přerušováním toku plynu – Stop flow).....	27
<b>Obr. 1.13</b>	Pasivní vzorkovače.....	28
<b>Obr. 1.14</b>	Vyznačení oblastí se zhoršenou kvalitou ovzduší vzhledem k imisním limitům pro ochranu zdraví, rok 2011.....	31
<b>Obr. 1.15</b>	Fluorimetrický monitoring SO <sub>2</sub> v ovzduší.....	32
<b>Obr. 1.16</b>	Coulometrický monitoring SO <sub>2</sub> v ovzduší.....	32
<b>Obr. 1.17</b>	Plamenově fotometrický detektor (FPD) na stanovení SO <sub>2</sub> v ovzduší.....	36
<b>Obr. 1.18</b>	Chemiluminiscenční analyzátor na stanovení NO v ovzduší.....	42
<b>Obr. 1.19</b>	Nedisperzní monitorování CO v ovzduší; M-motor, 1,2-filtrační kyvety, 3-referenční kyveta, 4-měrná kyveta, 5,6-cely selektivního detektoru.....	48
<b>Obr. 1.20</b>	Nejdůležitější PAU v ovzduší.....	57
<b>Obr. 1.21</b>	Zjednodušené schéma HPLC.....	60
<b>Obr. 1.22</b>	PAU chromatogram s fluorescenční detekcí.....	60
<b>Obr. 1.23</b>	PAU chromatogram separace na koloně C18 za použití gradientové eluce.....	61
<b>Obr. 1.24</b>	HPLC separace modelové směsi polyaromatických uhlovodíků (PAU), separační kolona: Supelcosil LC-PAH, 3 μm, 50 x 4,6 mm (Supelco, USA), mobilní fáze acetonitril/voda (gradient 60-100 % acetonitrilu/4 minuty), průtoková rychlost 3,0 ml/minutu, detekce UV 254 nm; (1. naftalen, 2. acenaftylen, 3. acenaften, 4. fluoren, 5. fenantren, 6. anthracen, 7. fluoranthen, 8. pyren, 9. benz[a]anthracen, 10. chrysen, 11. benzo[b]fluoranthen, 12. benzo[k]fluoranthen, 13. benzo[a]pyren, 14. dibenzo[a,h]anthracen, 15. benzo[g,h,i]perylene, 16. indeno[1,2,3-cd]pyren.).....	64
<b>Obr. 1.25</b>	Pole 36., nejvyšší 24hod. koncentrace PM <sub>10</sub> , Moravskoslezská aglomerace, rok 2011.....	68
<b>2</b>	<b>MONITORING VOD (PAVLOVSKÝ, VONTOROVÁ, PRAUS)</b> .....	<b>80</b>
<b>Obr. 2.1</b>	Ukázka zdrojů znečištění v povodí Odry a velikost zdroje znečištění.....	99
<b>Obr. 2.2</b>	Hloubkový vzorkovač vod.....	104
<b>Obr. 2.3</b>	Postup odběru stojatých vod.....	104
<b>Obr. 2.4</b>	Hloubkový vzorkovač pro čistírny odpadních vod.....	105
<b>Obr. 2.5</b>	Iontově selektivní pH elektroda.....	117
<b>Obr. 2.6</b>	Vodivostní elektroda.....	119
<b>Obr. 2.7</b>	Zabarvení kalibračních roztoků a slepého stanovení po mineralizaci, metoda CHSK <sub>Cr</sub> , semimikrometoda.....	123
<b>Obr. 2.8</b>	Absorpční spektrum dichromanu draselného po mineralizaci metoda CHSK <sub>Cr</sub> - semimikrometoda na standard hydrogenftalan draselný koncentrace CHSK <sub>Cr</sub>	

	700 mg/l, stanoveno na LAMBDA 25 UV-VIS spektrofotometru firmy Perkin Elmer, měření ve skleněné kyvetě délky 1 cm .....	123
<b>Obr. 2.9</b>	Zařízení na stanovení TOC .....	127
<b>Obr. 2.10</b>	Schéma kyslíkového senzoru Cellox <sup>®</sup> 325 .....	136
<b>Obr. 2.11</b>	ISE chloridová elektroda .....	143
<b>Obr. 2.12</b>	Schéma nejčastěji stanovovaných forem dusíku (převzato z Aplikační zprávy HACH LANGE) .....	144
<b>Obr. 2.13</b>	Izotachoforegram vzorku vody se zónami síranových a octanových aniontů .....	152
<b>Obr. 2.14</b>	ISE fluoridová elektroda .....	154
<b>Obr. 2.15</b>	FIA systém – schéma .....	156
<b>Obr. 2.16</b>	Fotografie FIA systému .....	156
<b>Obr. 2.17</b>	EA 303 A automatizovaný ITP analyzátor nové konstrukce .....	158
<b>Obr. 2.18</b>	Schéma ITP analyzátoru .....	158
<b>Obr. 2.19</b>	Ukázka stanovení aniontů (fluoridy, chloridy, dusitany, bromidy, dusičnany, sírany, fosforečnany) metodou iontové chromatografie na iontovém chromatografu Dionex: 5000, čerpadlo – gradientové (gradientová eluce), eluent generátor - capillary EGC-KOH, kolona - IonPac <sup>®</sup> , S19, kapilára rozměrů 0,4×250 mm, detektor DC vodivostní, supresor - anion capillary electrolytic suppressor, ACES <sup>™</sup> 300 ASRS <sup>®</sup> 300, autosampler AS, chromatografický software Chromeleon....	158
<b>Obr. 2.20</b>	Iontový chromatograf ICS – Dionex 1000.....	159
<b>Obr. 2.21</b>	IČ spektrum NEL.....	161
<b>Obr. 2.22</b>	Přístroj na stanovení AOX.....	164
<b>Obr. 2.23</b>	Základní typy hydrofobních a hydrofilních skupin u tenzidů.....	165
<b>Obr. 2.24</b>	Obecná struktura molekuly PCB .....	166
<b>Obr. 2.25</b>	Zjednodušené schéma plynového chromatografu.....	167
<b>3</b>	<b>MONITORING PŮD (VONTOROVÁ).....</b>	<b>183</b>
<b>Obr. 3.1</b>	Schématické složení půd.....	184
<b>Obr. 3.2</b>	Koloběh polutantů v životním prostředí .....	187
<b>Obr. 3.3</b>	Zařízení na odběr neporušeného půdního vzorku .....	191
<b>Obr. 3.4</b>	Neporušený půdní vzorek .....	191
<b>Obr. 3.5</b>	Sondýrka (vlevo) a půdní vrtáky (vpravo) pro odběr porušeného půdního vzorku .....	192
<b>Obr. 3.6</b>	Porušený půdní vzorek.....	192
<b>Obr. 3.7</b>	Schématické zobrazení kvartace.....	193
<b>Obr. 3.8</b>	Schéma základních forem živin v půdě .....	199
<b>Obr. 3.9</b>	Schéma analyzátoru AMA 254 pro stanovení rtuti.....	207
<b>Obr. 3.10</b>	Schéma ICP-OES.....	208
<b>Obr. 3.11</b>	Schéma ICP-MS .....	210
<b>Obr. 3.12</b>	AAS spektrometr (fotografie a schéma s popisem) .....	212
<b>Obr. 3.13</b>	Zdroj záření AAS (fotografie a schéma s popisem).....	212
<b>Obr. 3.14</b>	Plamen AAS .....	212
<b>Obr. 3.15</b>	Fotonásobič AAS.....	212
<b>Obr. 3.16</b>	Schématické znázornění polarografie .....	213
<b>Obr. 3.17</b>	Polarograf – tříelektrodové zapojení (fotografie a schéma).....	214
<b>Obr. 3.18</b>	Voltamogram Pb <sup>2+</sup> iontů; t <sub>A</sub> =115 s, elektrolyt KNO <sub>3</sub> : 0,1 mol/l.....	214
<b>Obr. 3.19</b>	Schéma Soxhletova extraktoru .....	218
<b>Obr. 3.20</b>	Schéma zařízení pro extrakci tekutinou v nakritickém stavu .....	218
<b>Obr. 3.21</b>	Poměr faktorů radioaktivní zátěže .....	221
<b>Obr. 3.22</b>	Radiometrická mapa České republiky. Hodnoty jsou v nGy/h.....	222
<b>Obr. 3.23</b>	Hořící odval v Dolu Kateřina ve Východních Čechách.....	224
<b>Obr. 3.24</b>	Uvolňování znečišťujících látek z hořícího uhelného odvalu (VOC - těkavé organické látky, PAU - polycyklické aromatické uhlovodíky).....	225
<b>Obr. 3.25</b>	Eltra CS – 2000.....	227

## Seznam tabulek

<b>1</b>	<b>MONITORING OVZDUŠÍ (PAVLOVSKÝ)</b> .....	<b>8</b>
<b>Tab. 1.1</b>	Imisní limity nejzávažnějších škodlivin v ovzduší (Opatření FMŽP k zákonu 309/1991 Sb.).....	11
<b>Tab. 1.2</b>	Doporučené imisní limity některých sloučenin či kovů dle SZÚ Praha.....	11
<b>Tab. 1.3</b>	Celkové emise skleníkových plynů v letech 1990, 1995, 2000, 2005–2010 v Mt CO <sub>2</sub> ekv.....	13
<b>Tab. 1.4</b>	Přehledy imisních limitů a mezí tolerance, horních a dolních mezí pro posuzování, cílových imisních limitů a dlouhodobých imisních cílů pro rok 2011 a cílové imisní limity a dlouhodobé cíle pro ochranu zdraví jednotlivých škodlivých látek.....	17
<b>Tab. 1.5</b>	Cílové imisní limity v městských požadových lokalitách pro PM <sub>2,5</sub> pro ochranu ekosystémů a vegetace jednotlivých škodlivých látek.....	18
<b>Tab. 1.6</b>	Typy filtrů pro odběr plyných vzorků.....	22
<b>Tab. 1.7</b>	Hodinové, denní, čtvrtletní a roční imisní charakteristiky oxidu siřičitého za rok 2011 pro lokality Ostravy, zdroj ČHMÚ.....	30
<b>Tab. 1.8</b>	Oxid uhelnatý, vliv dávky a účinku na otravu CO.....	47
<b>2</b>	<b>MONITORING VOD (PAVLOVSKÝ, VONTOROVÁ, PRAUS)</b> .....	<b>80</b>
<b>Tab. 2.1</b>	Hodnoty přijatelných odchylek pro posuzování rozboru pitných vod dle normy.....	94
<b>Tab. 2.2</b>	Mezní, nejvyšší mezní a doporučené hodnoty vybraných obecných chemických a fyzikálních ukazatelů pitné vody dle vyhlášky č. 187/2005 Sb.....	94
<b>Tab. 2.3</b>	Doporučené časové intervaly mezi odběrem vzorku a zahájením rozboru u vybraných ukazatelů vody v chemicky nekonzervovaném vzorku.....	107
<b>Tab. 2.4</b>	Doporučený interval mezi konzervací a rozbohem.....	108
<b>Tab. 2.5</b>	Příklady vzorkovnic a konzervace vzorků pro vybrané analyty.....	108
<b>Tab. 2.6</b>	Stupnice intenzity chuti.....	110
<b>Tab. 2.7</b>	Porovnání měrných vodivostí vod.....	118
<b>Tab. 2.8</b>	Přehled možných stanovení neutralizačních kapacit.....	119
<b>Tab. 2.9</b>	Výpočet forem CO <sub>2</sub> ze stanovených hodnot KNK <sub>8,3</sub> (P) a KNK <sub>4,5</sub> (M).....	121
<b>Tab. 2.10</b>	Výpočet forem CO <sub>2</sub> ze stanovených hodnot ZNK <sub>4,5</sub> (S) a ZNK <sub>8,3</sub> (R).....	121
<b>Tab. 2.11</b>	Pipetace standardního zásobního roztoku NH <sub>4</sub> Cl.....	178
<b>3</b>	<b>MONITORING PŮD (VONTOROVÁ)</b> .....	<b>183</b>
<b>Tab. 3.1</b>	Průměrné složení půd (hm. %). .....	185
<b>Tab. 3.2</b>	Hlavní chemické formy makroelementů v půdě.....	186
<b>Tab. 3.3</b>	Hlavní chemické formy mikroelementů v půdě.....	186
<b>Tab. 3.4</b>	Maximální přípustné obsahy rizikových prvků v půdě (mg/kg).....	188
<b>Tab. 3.5</b>	Hodnocení hmotnostní vlhkosti lesních půd.....	195