

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra analytické chemie

Minerální složení pramenů v lázních Skalka

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	Eliška Masaříková
Studijní obor:	Chemie
Vedoucí práce:	doc. Ing. David Milde, Ph.D.

2019 Olomouc

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Eliška Masaříková

Název práce: Minerální složení pramenů v lázních Skalka

Typ práce: Bakalářská

Pracoviště: Katedra analytické chemie

Vedoucí práce: doc. Ing. David Milde, Ph.D.

Rok odevzdání práce: 2019

Anotace: Cílem této bakalářské práce bylo provést analýzu vybraných kovů a aniontů v minerálních pramenech lázní Skalka ze tří odběrů v průběhu roku. Analýza kovů byla provedena na ICP-MS, vybrané anionty byly stanoveny pomocí iontově selektivních elektrod. Byly vyhodnoceny změny složení v průběhu roku. Naměřené koncentrace byly porovnány s limitními hodnotami pro pitnou vodu a s výsledky analýz pro prameny Svatopluk a Cyril a Metoděj, poskytnuté lázněmi Skalka, které byly provedeny Referenční laboratořemi přírodních léčivých zdrojů v roce 2017.

Klíčová slova: přírodní minerální voda, minerální pramen, balneologie, lázně Skalka, ISE, ICP-MS

Počet stran: 56

Počet příloh: 3

Jazyk: Český

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Eliška Masaříková

Title: Mineral composition of springs in Skalka spa

Type of thesis: Bachelor's

Department: Department of Analytical Chemistry

Supervisor: doc. Ing. David Milde, Ph.D.

The year of submission: 2019

Annotation: The aim of this bachelor thesis was to perform the analysis of selected metals and anions in mineral springs from Skalka spa from three samplings during the year. Metal analysis was performed by ICP-MS; selected anions were determined using ion selective electrodes. Changes in composition during the year were evaluated. The measured concentrations were compared with the limit values for drinking water and with results from analyses for the Svatopluk and Cyril and Methodius springs provided by the Skalka Spa that were carried out by Reference Laboratories of Natural Healing Resources in 2017.

Keywords: natural mineral water, mineral spring, balneology, Skalka spa, ISE, ICP-MS

Number of pages:56

Number of appendices: 3

Language: Czech

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Souhlasím s tím, aby má práce byla zpřístupněna v knihovně Katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci a v informačním systému Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

Podpis

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat svému vedoucímu doc. Ing. Davidu Mildemu, Ph.D. za jeho trpělivost, vstřícnost, cenné rady a čas, který věnoval při zpracování mé práce. Dále bych chtěla poděkovat lázním Skalka za poskytnutí materiálů, jejich vstřícnost a ochotu odpovídat na každý můj dotaz.

V neposlední řadě bych chtěla poděkovat svojí rodině za podporu po celou dobu studia.

Obsah

1	Úvod	1
2	Teoretická část	2
2.1	Historie lázeňství	2
2.1.1	Uctívání vody	2
2.1.2	Počátky a vývoj lázeňství	2
2.2	Legislativa	4
2.2.1	Vymezení pojmů	4
2.2.2	Využívání a hodnocení zdrojů	5
2.3	Přírodní minerální vody	7
2.3.1	Dělení zdrojů minerálních vod	7
2.3.2	Složky přírodních minerálních vod	8
2.4	Balneologie	12
2.4.1	Léčebný účinek některých složek přírodních minerálních vod	13
2.5	Lázně Skalka	14
2.5.1	Historie obce a lázní	14
2.5.2	Geografie a současnost lázní	16
2.5.3	Prameny	17
2.6	Metody měření	19
2.6.1	Stanovení kovů	19
2.6.2	Stanovení anorganických aniontů	20
2.6.3	Metody použité během stanovení v této bakalářské práci	20
3	Experimentální část	30
3.1	Chemikálie	30
3.2	Vzorky	30
3.3	Materiály a přístroje	31
3.4	Příprava roztoků	31

3.5	Pracovní postupy	33
3.5.1	Stanovení koncentrace aniontů v minerálních pramenech lázní Skalka pomocí iontově selektivních elektrod	33
3.5.2	Jodometrická titrace	35
3.5.3	Měření kovů na ICP-MS	36
4	Výsledky a diskuze	38
4.1	Základní fyzikální a chemické vlastnosti odebraných vzorků	38
4.2	Výsledky stanovení aniontů pomocí ISE	40
4.2.1	Stanovení fluoridových iontů	40
4.2.2	Stanovení chloridových iontů	41
4.2.3	Stanovení bromidových iontů	42
4.2.4	Stanovení sulfidových iontů	43
4.3	Výsledky stanovení z ICP-MS	44
4.3.1	Semikvantitativní analýza	44
4.3.2	Stanovení kalibrační křivkou	46
5	Závěr	48
6	Použitá literatura	49
7	Seznam použitých zkratk	53
8	Přílohy - Fotodokumentace	54

1 Úvod

Blahodárný účinek minerálních pramenů je známý už od pradávna, proto je lidé vyhledávaly často. Využívání minerálních pramenů v lázních začalo v Orientu, poté se rozšířilo do Evropy, převážně do jižní, kde je velké množství lázní. [1, 2]

Naše republika se také pyšní velkým množstvím lázní. Každý v ČR zná Františkovy lázně, Mariánské lázně, lázně Poděbrady, lázně Karlovy Vary či lázně Jáchymov, ale mnohé lázně jsou drobné stejně jako lázně Skalka, i přes svou velikost mají unikátní složení a mohly by mít světový věhlas. Díky negativním režimům v minulém století v našem státě nemohly tyto lázně plně vyniknout a být známé po celé republice či dokonce Evropě. [2, 4]

V dnešní době si přestáváme vážit tohoto vzácného daru přírody. Lidé nemají zájem pečovat o minerální prameny a lázně či jsou neznalí a nezkušení v tomto řemeslu. Pokud se budeme ubírat tímto směrem nezájmu, možná za několik desetiletí budou minerální prameny a lázně velmi vzácné. [1]

Cílem této bakalářské práce je provést analýzy vybraných kationtů a aniontů a srovnat změny v minerálním složení pramenů během roku. Analýza kationtů bude provedena pomocí ICP-MS, analýza aniontů bude provedena pomocí iontově selektivních elektrod. Naměřené hodnoty budou srovnány s dostupnými výsledky analýz z Referenčních laboratoří přírodních léčivých zdrojů z Karlových Varů z roku 2017 pro prameny Svatopluk a Cyril a Metoděj.

2 Teoretická část

2.1 Historie lázeňství

2.1.1 Uctívání vody [1]

Voda je nezbytná pro život, a proto ji měli lidé odjakživa ve velké úctě. Již Egypťané uctívali více boha vody než boha ohně. Také byly uctívány životodárné řeky. Řeční filozofové považovali vodu za živel a základ všeho. Lidé vkládali do pramenů sídla bájných božských stvoření jako nymf, najád, víl a rusalek. U Slovanů byl kult stromů, lesů, ohně a studánek velmi silný a dlouho přetrvával. Kosmas se ve své kronice zmiňuje o ctění pramenů, klanění se stromům či balvanům.

O kladných vlastnostech vody se vyprávělo v pověstech a pohádkách mezi všemi národy. Byly ji přisuzovány zázračné vlastnosti, navracela zdraví a mládí, ale také křísila či vysvobozovala ze zakletí. Tekoucí vody byly účinnější, než vody stojaté, protože se zde dostávalo mnohem více světla. Voda některých studánek a řek byla považována za „živou“, a proto zde nosili prádlo nemocných. Slované, Keltové či Germáni prováděli jarní očistu u zdrojů pitné vody, ale i u studánek a léčivých pramenů.

S příběhy o zázračném uzdravení se setkáváme již od středověku a přetrvávají až do současnosti. Velmi známé jsou příběhy z Bible např. o uzdravení Námána omytím v řece Jordán či koupele v rybníku Bethesda v Jeruzalémě. Okolo známých studánek a pramenů stavěli nové kostely, kaple a poutní místa. Budování takových míst bylo hlavně v době baroka v Bavorsku, Rakousku, ale také u nás.

2.1.2 Počátky a vývoj lázeňství

Lidé se o léčivé vody zajímali od nepaměti, zvláště o kyselky. Dávnou existenci těchto vod dokazují kupy travertinů. Travertiny jsou tvořeny uhličitánem vápenatým, který je nerozpustný ve vodě. Rozpustný hydrogenuhličitan vápenatý se po výstupu uhličitě kyselky na povrch ztrátou CO₂ mění na uhličitan vápenatý. Nejen kyselkami byli lidé zaujati, v některých sulfanových minerálních pramenech archeologové objevili keltské mince, šperky či římské mince. Slované u horkých pramenů postavili klášter. [2]

Ve Starověkém Řecku se objevují první náznaky lázeňství. Teplé koupele byly určené pro staré a nemocné lidi, ostatní obyvatelstvo se mylo v malých nádobách nebo pod sprchou. Po peloponéské válce začalo přibývat parních lázní a teplých koupelí. První vany se objevily na Krétě. V Římě a jejích provinciích došlo k velkému rozvoji lázeňství za doby císařů. Vznikaly soukromé lázně, které se pronajímaly, ale také lázně veřejné, které hradil císař či bohatí mecenáši. Lázně byly přepychové a koupele byly velmi populární. [1]

Ve středověku byly na Blízkém a Středním východě lázně běžné. Koupele byly součástí paláců. Tyto národy byly velmi čistotné a hygienicky na vysoké úrovni. O orientálních lázních a hygieně se Evropané dozvěděli díky křížovým výpravám. [1]

K rozkvětu lázeňství došlo hlavně v 18. a 19. století v době renesance. Lázně byly součástí urbanistických souborů, např. anglický Baht, rakouský Ischl a další. V tomto období dochází k velkým proměnám. Mění se léčebné postupy, dříve pouze preferované koupele doplňují i pití a inhalování minerálních vod, ale také se stávají střediskem společenského života. V lázních se objevují osvícené myšlenky. Lidé se navracejí k přírodě a snaží se najít štěstí a ztracený ráj ve zdraví. [3]

Na přelomu 19. a 20. století dochází k dalšímu vývoji lázeňství. Strmě se rozvíjí balneologie a lékařství, ale také je obrovský zájem lidí z různých společenských tříd o pobyt a léčbu v lázních. [3]

Počátky lázeňství na našem území spadají do 15. století, kdy se objevuje první tiskový záznam Von allen Paden dye von Nature hayss sint (O všech lázních, které jsou od přírody horké), ale největšího rozmachu dosáhlo v 19. století. Během 20. století docházelo k velkému počtu vrtů a objevily se nové minerální vody. U přirozeně se vyskytujících pramenů byly vrty zachovány, ostatní byly zlikvidovány. [2]

Lázně nejsou po světě rozmístěny rovnoměrně. Největší množství lázní se vyskytuje v Evropě. Kromě orientálních lázní má lázeňství největší tradici v jižní Evropě, Francii, Rusku a střední Evropě. V Asii se lázně vyskytují hlavně v Číně, Japonsku a Indii. V Americe a anglosaských zemích neobjevili kouzlo minerálních vod. Využívají pouze termální prameny. Naše lázeňství je mnohem mladší než v jižní Evropě. [1]

2.2 Legislativa

Přírodní léčivé zdroje, přírodní minerální vody, přírodní léčebné lázně a lázeňská místa jsou vymezeny legislativně a definovány zákonem č. 164/2001 Sb. neboli lázeňským zákonem. Tento zákon byl schválen Parlamentem České republiky dne 13. dubna 2001 a stanovuje podmínky pro vyhledávání, ochranu, využívání a další rozvoj přírodních léčivých zdrojů, zdrojů přírodních minerálních vod určených zejména k dietetickým účelům, přírodních léčebných lázní a lázeňských míst [4]

2.2.1 Vymezení pojmů [4]

Jako přírodní léčivý zdroj můžeme označit minerální vodu, plyn nebo peloid, které se přirozeně vyskytují a jsou vhodné pro léčebné využití. O vhodnosti pro léčebné využití musí mít osvědčení podle zákona č. 164/2001. Jako minerální voda se také označuje voda, která má teplotu vyšší než 20 °C nebo obsahuje radioaktivní radon nad 1,5 kBq l⁻¹. Pojem peloid označuje rašelinu, slatinu nebo bahno.

Minerální vodou pro léčebné využití je podzemní voda, která se přirozeně vyskytuje. Musí být neznečištěná a obsah rozpuštěných pevných látek musí být nejméně 1 g l⁻¹ nebo musí obsahovat nejméně 1 g l⁻¹ rozpuštěného CO₂ či obsahovat jiný chemický prvek významný pro zdraví.

Zdrojem přírodní minerální vody je podzemní voda, která se přirozeně vyskytuje. Musí mít původní čistotu, stálé vlastnosti a složení. Díky obsahu minerálních látek a stopových prvků nebo jiných součástí má fyziologické účinky na tělo. Může být využita jako potravinu a k výrobě balených minerálních vod. Zdroj přírodní vody musí mít osvědčení dle zákona č. 164/2001.

Přírodní léčebné lázně označují zdravotnické místo, které pacientům poskytuje lázeňskou léčbu a rehabilitační péči. Místo v obci nebo ve více obcích, kde se nacházejí přírodní léčebné lázně se nazývá lázeňské místo. Přírodní léčebné lázně a lázeňské lázně musí být stanoveny podle zákona č. 164/2001.

2.2.2 Využívání a hodnocení zdrojů

Ministerstvo zdravotnictví vydává osvědčení o tom, že zdroj minerální vody, plynu nebo peloidu je přírodním léčivým zdrojem nebo zdrojem přírodní minerální vody. Osvědčení se vydává na návrh vlastníka pozemku či obce, která území vlastní, na němž se nebo pod kterým se nachází, nebo na návrh právnické nebo fyzické osoby, která chce daný zdroj využívat. [4]

Způsob a rozsah, který se využívá pro hodnocení přírodních léčivých zdrojů a zdrojů přírodních minerálních stanovuje vyhláška ministerstva zdravotnictví č. 423/2001 Sb. Dále stanovuje požadavky na životní prostředí, jakým způsobem musí být přírodní léčebné lázně vybaveny, co musí obsahovat odborné posudky o využitelnosti přírodních léčivých zdrojů a klimatických podmínek k léčebným účelům, přírodní minerální vody k výrobě přírodních minerálních vod a o stavu životního prostředí přírodních léčebných lázní. [5]

Referenční laboratoř provádí komplexní analýzu přírodních léčivých zdrojů jednou za pět let. Komplexní analýza slouží jako podklady pro vydání osvědčení o zdroji a během analýzy kontrolují kvalitu a stabilitu zdrojů. Dále referenční laboratoř sleduje vlivy antropogenní činnosti na přírodní zdroje, vyvíjí a zavádí nové pracovní metody a další. Vzorky se musí odebírat při podobných či stejných podmínkách jako při odběru předešlé komplexní analýzy. [4-5]

Podle vyhlášky č. 252/2004 Sb. ministerstva zdravotnictví mohou být některé kovy a anionty ve vodách jen do určitého limitu. V určitých minerálních vodách jsou tyto limity překročeny, proto mohou být tyto vody užívány jen omezenou dobu. Limity některých kovů a aniontu ukazuje tabulka I. [6]

Tabulka I Hygienické limity kovů a aniontů [6]

ukazatel	jednotka	limit	typ limitu
antimon	mg l ⁻¹	5,0	NMH
arsen	μg l ⁻¹	10	NMH
beryllium	μg l ⁻¹	2,0	NMH
bor	mg l ⁻¹	1,0	NMH
fluoridy	mg l ⁻¹	1,5	NMH
hliník	mg l ⁻¹	0,20	MH
hořčík	mg l ⁻¹	10	MH
		20-30	DH
baryum	mg l ⁻¹	1,0	NMH
chloridy	mg l ⁻¹	100	MH
chrom	μg l ⁻¹	50	NMH
kadmium	μg l ⁻¹	5,0	NMH
mangan	mg l ⁻¹	0,050	MH
měď	μg l ⁻¹	1000	NMH
nikl	μg l ⁻¹	20	NMH
olovo	μg l ⁻¹	10	NMH
rtuť	μg l ⁻¹	1,0	NMH
selen	μg l ⁻¹	10	NMH
sodík	mg l ⁻¹	200	MH
vápník	mg l ⁻¹	30	MH
		40-80	DH
železo	mg l ⁻¹	0,20	MH

Použité zkratky: NMH – nejvyšší mezní hodnota, MH – mezní hodnota, DH – doporučená hodnota podle § 3 odst. 1 zákona č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů, ve znění pozdějších předpisů

2.3 Přírodní minerální vody

2.3.1 Dělení zdrojů minerálních vod [5]

Dělení minerálních vod klasifikuje vyhláška č. 423/2001 Sb. Klasifikace je podle

a) celkové mineralizace jako minerální vody:

- velmi slabě mineralizované s obsahem rozpuštěných pevných látek do 50 mg l^{-1} ,
- slabě mineralizované s obsahem rozpuštěných pevných látek 50 až 500 mg l^{-1} ,
- středně mineralizované s obsahem rozpuštěných pevných látek 500 mg l^{-1} až 1500 mg l^{-1} ,
- silně mineralizované s obsahem rozpuštěných pevných látek 1500 mg l^{-1} až 5 g l^{-1} ;
- velmi silně mineralizované s obsahem rozpuštěných pevných látek vyšším než 5 g l^{-1} ;

b) obsahu rozpuštěných plynů a obsahu významných složek jako vody

- uhličitě nad 1 g oxidu uhličitého na litr vody,
- sírné nad 2 mg titrovatelné síry (sulfan disociovaný v různém stupni a thiosírany) na litr vody,
- jodové nad 5 mg jodidů na litr vody,
- ostatní, např. se zvýšeným obsahem kyseliny křemičité (nad 70 mg l^{-1} vody), fluoridů (nad 2 mg l^{-1} vody);

c) aktuální reakce vyjádřené hodnotou pH se vody rozdělují jen tehdy, jde-li o vody

- silně kyselé – s hodnotou pH pod $3,5$,
- silně alkalické – s hodnotou pH nad $8,5$;

d) radioaktivity jako vody radonové s radioaktivitou nad $1,5 \text{ kBq l}^{-1}$ vody způsobenou radonem ^{222}Rn

e) přirozené teploty u vývěru jako vody:

- studené s teplotou do $20 \text{ }^\circ\text{C}$,

- termální, a to do 35 °C vody vlažné, do 42 °C vody teplé, nad 42 °C vody horké;

f) osmotického tlaku:

- hypotonické s osmotickým tlakem menším než 710 kPa (280 mOsm),
- isotonické s osmotickým tlakem 710–760 kPa (280–300 mOsm),
- hypertonické s osmotickým tlakem nad 760 kPa (300 mOsm);

g) hlavních složek

tj. složek, které jsou v součtu součinů látkové koncentrace a nábojového čísla všech aniontů zastoupeny nejméně 20 %, rovněž tak pro kationty. Typ vody se charakterizuje v pořadí od nejvíce zastoupených složek, a to nejprve pro anionty, potom pro kationty;

h) využitelnosti jako léčivé, pokud jich lze na základě odborného posudku využít k léčbě;

i) vlastností jako stabilní

pokud jejich teplota, celková mineralizace a obsah volného CO₂ kolísá pouze v rámci přirozených výkyvů (zpravidla ne více než + 20 %) a typ vody stanovený podle písmene g se nemění. U vod, jejichž léčivost se opírá o určitou složku chemizmu (např. I, obsah titrovatelné síry) nebo o radioaktivitu, nadřazuje se hodnocení stability této složce s kolísáním ne více než + 30 %. Minimální hodnoty nesmí klesat pod kritériální hodnoty.

2.3.2 Složky přírodních minerálních vod

2.3.2.1 Anionty

Mezi základní anionty přírodních vod patří Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻. Dusičnanové anionty se v minerálních vodách téměř nevyskytují. [7]

Chloridy

Chloridy patří mezi nejrozšířenější formy chloru. Vyskytují se ve formě jako jednoduchý ion Cl⁻. Do vod se dostávají přímým vylouhováním z minerálů, půd a hornin. Vždy se stanovují při jakýchkoliv rozborech vody. Chloridy patří mezi chemicky nezávadné ionty. [7-8]

Ve vodách jsou chloridy chemicky i biologicky stabilní. Způsobují slanou chuť vody, pokud jsou chloridy vázané se sodíkem. Jsou velmi dobře rozpustné ve vodě. Řadí se mezi velmi agresivní sloučeniny. Vysoký obsah chloridů může mít negativní vliv na rostoucí rostliny. [9-10]

Sírany

Spolu se sulfidy patří mezi nejvýznamnější anorganické formy síry ve vodách. Ve vodě jsou sírany stabilní v anoxických i oxických podmínkách. Hlavními zdroji síranů jsou minerály sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a anhydrid CaSO_4 . Vyskytují se hlavně ve formě jednoduchých síranových aniontů SO_4^{2-} , ale ve vyšších koncentracích (důlní vody či minerální vody) mohou být přítomné také sulfokomplexy. Při vysokých koncentracích ovlivňují chuť vody, ale také záleží na vázaných kationtech. Sírany podporují korozi (i betonových konstrukcí). Pokud jsou sírany ve vodách vázané spolu se sodíkem nebo hořčíkem, mají tyto vody laxativní účinky. [7,9]

Hydrogenuhlíčitany

Hydrogenuhlíčitany se vyskytují ve vodách, které mají neutrální až mírně alkalické pH, převládají hlavně při pH 8,3. Při kyselém pH převažuje CO_2 a při silně zásaditém pH CO_3^{2-} . Do vod se dostávají při chemickém zvětrávání hlinitokřemičitanů, působením CO_2 a H_2O a reakcí uhličitanových minerálů a CO_2 . Vyskytují se ve formě jako jednoduché ionty, ale v minerálních vodách mohou být také přítomny iontové asociáty. [8-9]

Při zahřátí dochází k rozkladu hydrogenuhlíčitanů. Pozitivně ovlivňuje organoleptické vlastnosti vody – chuť vody. Jejich přítomnost ve vodách je žádoucí, protože mají významný balneologický účinek, a proto nejsou nijak limitovány. [9]

Sulfan a jeho iontové formy

Aby mohl být přítomen ve vodě sulfan nebo sulfidy musí ve vodách probíhat redukční procesy. Redukční procesy jsou podmíněny nedostatkem kyslíku. V anaerobním prostředí také dochází k rozkladu organických látek přítomných ve vodách. Snadno se ovšem můžou oxidovat v přítomnosti kyslíku na sírany, někde se objevuje

i elementární síra. O tom, zda se ve vodách vyskytuje volný sulfan nebo ve formě hydrogensulfidových a sulfidových iontů rozhoduje pH. [7-8]

Sulfan je dobře rozpouští ve vodě, je bezbarvý a hořlavý plyn., negativně ovlivňuje organoleptické vlastnosti vody – voda zapáchá po zkažených vejcích. Jako siřné (sirovodíkové) minerální vody můžeme označit, když je množství titrovatelné síry větší než 2 mg l^{-1} . Sulfan je při vyšších koncentracích toxický, hlavně pro ryby a vodní organismy. V přírodních vodách se příliš nevyskytuje, pouze ve vulkanických exhalacích, minerálních vodách a termálních pramenech. [7,9]

2.3.2.2 Kationty

Nejvíce zastoupené kationty v minerálních vodách jsou sodné, draselné, vápenaté a hořečnaté. Ostatní kationty jsou většinou ve stopovém množství. [7]

Sodík

Obsah sodíku v zemské kůře je asi 2,5 %. Do vody se dostává vylouhováním zvětralých hlinitokřemičitanů. Větší množství sodíku je v oblasti solných ložisek. Chlorid a síran sodný se rozpouští přímo ve vodě. Chlorid sodný způsobuje slanou chuť vody. Vyskytuje se hlavně ve formě jednoduchých kationtů Na^+ . Je přítomen ve všech přírodních vodách a jeho zastoupení je většinou větší než draslíku. Běžně se stanovuje při chemických analýzách. [8-9]

Draslík

Obsah draslíku v zemské kůře je asi 2,5 %. Do vody se dostává vylouhováním zvětralých hlinitokřemičitanů. Vyskytuje se hlavně ve formě jednoduchých kationtů K^+ . Koncentrace draslíku ve vodách není limitovaná. Běžně se stanovuje při chemických analýzách. Draslík je důležitý biogenní prvek. Vody, které obsahují draslík vykazují slabou radioaktivitu, protože přírodní draslík obsahuje radioaktivní izotop ^{40}K . Přírodní pozadí radioaktivity vod tvoří tato radioaktivita. [8-9,11]

Vápník [7,9]

Vápník je v přírodě docela rozšířen. V zemské kůře je jeho obsah asi 0,035 %. Do vody se dostává rozkladem hlinitokřemičitanů vápenatých, ve větších koncentracích rozpuštěním minerálů hlavně vápence CaCO_3 , dolomitu $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ a sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. V málo a středně mineralizovaných vodách se vyskytuje převážně ve formě jednoduchých kationtů Ca^{2+} , v silně mineralizovaných vodách při dostatečném množství síranů a hydrogenuhličitanů může vytvářet různé iontové asociáty, které ovšem nejsou příliš stabilní.

Vápník je většinou zastoupen ve větší míře než hořčík. Běžně se stanovuje při chemických analýzách. Řadí se mezi nezávadné ionty a jeho přítomnost ve vodách je žádoucí. Vody, které obsahují převážně hydrogenuhličitanu a vápník jsou nejchutnější ze všech. Sloučeniny Ca s anionty CO_3^{2-} , SO_4^{2-} a někdy i s křemíkem a alkalickými kovy, způsobují kotelní kameny. Vápník spolu s hydrogenuhličitanu a oxidem uhličitým mají velký význam při hodnocení agresivních a inkrustačních účinků vody.

Hořčík [7,9]

Hořčík je v přírodě docela rozšířen. V zemské kůře je jeho obsah asi 0,020 %. Do vody se dostává rozkladem hlinitokřemičitanů hořečnatých, ve větší koncentracích rozpuštěním minerálů hlavně magnezitu MgCO_3 a dolomitu $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Vyskytuje se převážně ve formě jednoduchých kationtů Mg^{2+} , v silně mineralizovaných vodách při dostatečném množství síranů a hydrogenuhličitanů může vytvářet různé iontové asociáty.

Běžně se stanovuje při chemických analýzách. Patří mezi nezávadné ionty a jeho přítomnost ve vodách je žádoucí. Negativně ovlivňuje chuť vody. Ve spojitosti s hořčíkem a vápníkem ve vodách se také uvádí, že způsobují „tvrdost vody“. Pojem „tvrdost vod“ přisuzuje vápníku a hořčíku stejné chemické a biologické vlastnosti, ovšem účinky tvrdosti vody jsou způsobeny zvýšenou koncentrací jednoho z nich, nikoliv celkovou koncentrací Ca a Mg.

2.4 Balneologie

Balneologie je věda, která se komplexně zabývá lázeňstvím. Dělí se na balneoterapii, balneotechniku a lázeňskou klimatologii. Poznatky balneologie využíváme velmi dlouho. Je to jedna z nejstarších forem léčby nemocí. Balneoterapie využívá vlastností přírodních léčivých zdrojů k lázeňské léčbě, také využívá vhodné klimatické prostředí a plyny či peloidy (bahna, rašeliny). Lázeňská léčba je pod dohledem lékařů. K rozvoji balneotechniky a lázeňské klimatologie došlo v posledních letech 20. století. [11-12]

Balneologie patří mezi léčebné obory, avšak nemá „vlastní orgánový“ systém působení. Univerzální balneolog neexistuje, jsou pouze lékaři zaměřeni na určitou oblast medicíny. Balneologie se významně propojuje s fyziatrií a rehabilitační léčbou. [11]

Naše lázeňství se řadí mezi nejvyspělejší na světě a bylo budováno celá staletí. Naše republika je výjimečně bohatá minerálními prameny. Směle můžeme konkurovat Itálii, která má 700 pramenů a patří mezi nejbohatší země Evropy na minerální prameny, Velké množství minerálních pramenů je způsobeno geologickým prostředím v ČR. V prostoru výskytu minerálních vod je třetihorní horotvorná činnost a s ní je spojená i vulkanizace. [11-13]

Velkému množství minerálních vod odpovídá také množství lázní v ČR, ještě před druhou světovou válkou jsme měli 250 lázní, dnes máme 37 lázeňských míst. Téměř všechny lázně u nás využívají k léčbě právě vlastnosti přírodních léčivých zdrojů. Některé lázně také využívají peloidy a tři lázeňská místa k léčbě používají pouze vhodné klimatické podmínky. [11]

Léčivé minerální vody mají farmakologické a klinické vlastnosti, tyto vlastnosti mají vliv na prevenci a léčbu různých nemocí. Tyto vody jsou využívány více způsoby, většina pramenů se používá k pitným kúram, kdy si minerální vody odebereme přímo z pramene nebo jsou vody stáčené do lahví. Další využití je v rámci léčebných koupelí nebo přísad do masťových základů. K pitným kúram se používají hlavně slabě či středně mineralizované, silně mineralizované se doporučují jen v krátkém intervalu, nejčastěji pro zlepšení střevní peristaltiky nebo zvýšení diurézy, nejvhodnější je pití vod ráno půl hodiny až hodinu před jídlem. Do masť se přidávají hlavně minerální soli, které získáme odpařením vody. Koupele jsou hlavně vanové, mohou být celkové nebo částečné, které jsou v bazénech. Voda při koupelích má vliv přímo na kůži, ale působí příznivě

i CNS, pohybové ústrojí, cirkulaci krve a další účinky. Některé minerální vody se mohou také používat na výplachy či inhalační léčbu. [11, 13-14]

2.4.1 Léčebný účinek některých složek přírodních minerálních vod

Léčebný účinek a složení minerálních vod závisí na vzájemném poměru jednotlivých iontů a na podmínkách jejich formování. [9]

Sodík

Minerální vody s vyšším obsahem sodíku mají využití hlavně při léčbě trávicího traktu. Tyto minerální vody se používají k pitným kúram. V minerálních vodách se sodík vyskytuje hlavně ve dvou formách hydrogenuhličitan sodný a chlorid sodný. [15]

Chlorid sodný má pozitivní vliv při léčbě cukrovky, zlepšuje proudění krve v cévách, podporuje vylučování kyseliny močové, také působí příznivě na žaludek a játra. Dráždí slinné žlázy a rozpouští žaludeční hleny. Zvyšuje žaludeční a jaterní sekreci a také podporuje vyprazdňování žaludku. [13,15]

Draslík

Draslík má pozitivní vliv na krevní tlak, čím více máme draslíku tím nižší je krevní tlak. Snižuje krevní tlak u všech lidí, ať je vysoký či normální krevní tlak. Experimentální studie také ukazují dobrý vliv na ledviny. Zvýšené množství draslíku snižuje riziko tvorby ledvinových kamenů, jelikož snižuje množství vápníku v moči. Ledvinové kameny jsou způsobeny hlavně vápníkem a draslík kladně ovlivňuje rovnováhu vápníku v moči. Draslík má také vliv na cukrovku. Snižuje intoleranci vůči glukóze. Dostatečné množství draslíku může zabránit vzniku cukrovky a snižuje riziko rozvoji diabetu typu II. [16]

Sulfan

V našem těle je sulfan v poměrně velkém množství a má v těle důležité funkce. Sulfan si buňky vyrábí sami, a to cíleně z aminokyseliny L-cysteinu pomocí dvou enzymů – cystathionin beta-syntázy a cystathionin gama-lyázy. Sulfan má významný vliv na CNS, konkrétně má vliv na dlouhodobou potenciaci neuronů. Teprve nedávno zjistili také jeho pozitivní vliv na vysoký krevní tlak, vyvolává roztažení cév. Dnes se řadí sulfan spolu s oxidem dusnatým a oxidem uhelnatým mezi gasotransmitery, v organismu působí jako signální molekuly. [17]

2.5 Lázně Skalka

2.5.1 Historie obce a lázní

První písemná zmínka o obci je z roku 1360, která také popisuje vladyku Bohudara z Rakodav. Původně se obec jmenovala Skalička, poté Strerovice a Hvězdov. V roce 1924 došlo k přejmenování na Skalku. Mnoho pánů se vystříдалo v této obci. Jeden z nejvýznamnějších byl pan Matyáš ze Žalkovic, o kterém lidé zpívají v místních lidovkách. [18]

Vilém Sonnevend byl zaujat samovolně vyvěrajícím sirnatým pramenem, a proto se rozhodl postavit u pramene očistné lázně, kde bude také koupaliště. Pocházel z Výšovic, ale bydlel v Prostějově. Skalku navštěvoval kvůli svému koníčku myslivectví. V roce 1928 koupil od obce pozemky, kde vybudoval lázně. Výstavbu lázní svěřil staviteli Jaroslavovi Stárkovi. Hlavní lázeňská budova začala nést nápis „siranto-alkalické lázně“. [19-20]

V roce 1930 budova lázní zahrnovala restauraci a vanové lázně. Kousek od budovy se nacházelo koupaliště a rybník, který se nazýval Bařisko. Pro lázně využívali přirozené prameny, které ležely ve východním cípu zakoupených pozemků, později pojmenované Jan a Julinka. [20-21]

V roce 1936 musel Sonnevend lázně prodat. V naší zemi a celkově v Evropě začala hospodářská krize. Upadal obchod i průmysl. Po soudní dražbě se lázně, koupaliště a pozemky staly majetkem Akciového pivovaru v Prostějově. Lázně byly majetkem pivovaru až do roku 1948. Během těchto dvanácti let došlo k vylepšení lázní a ubytování, také kladli důraz na zjištění léčebných účinků minerálních pramenů. [20]

Od roku 1938 pivovar spolupracuje s předním českým geologem doc. Dr. Ed. Schnabalem. Ještě téhož roku na základně zkušebních vrtů pod vývěrem původních pramenů dochází k vymezení míst pro dva vrty, do hloubky 80 m a 10 m, prameny Svatopluk, Cyril a Metoděj. O těchto vrtech napsal docent Schnabel příspěvek do časopisu „Příroda“, roč. XXXI, č. 9. V tomto článku se zmínil o novince v balneologii chloridu draselném. V průběhu zkušebních vrtů našli velké množství fosilií. Během dalších průzkumů při použití páté sondy byl objeven artézský pramen minerální vody. Pramen vytryskl do tří metrů nad povrch a měl teplotu 20–23 °C. [20]

Díky unikátnímu složení minerálních pramenů měl Akciový pivovar s lázněmi velké plány. Poměr NaCl a KCl byl ideální pro balneologii. Chtěli vybudovat velké lázně. Okolí lázní tvořil les a sad, což bylo ideální pro poklidný pobyt hostů. K vybudování velkých lázní museli splnit tři požadavky: minerální prameny v lázních musely být prohlášeny za léčivé, určení ochranných pásů a povolení k celoročnímu provozu. Prameny byly prohlášeny za léčivé 10. ledna 1941. Za rok a pět měsíců získali také ochranný rajon. Akciový pivovar měl v plánu po splnění požadavků založit Lázeňské družstvo, které by zajistilo stavbu nových lázní. Podal také žádost o uznání lázní za léčebné, aby mohly být v provozu celý rok, bohužel tato žádost nebyla vyřízena z důvodu druhé světové válce, a poté znárodnění majetku za éry komunismu. Majitelem lázní se stal Hanácký pivovar. [20]

V době socialismu mohly být lázně provozovány pouze státním podnikem „Československé státní lázně a zřídla“ nebo „Ústřední národní pojišťovna“. Tyto podniky ovšem odmítly lázně spravovat, také zamítly celoroční provoz, z důvodu malého množství lůžek a nepřítomností stálého lékaře. Tímto sdělením pohřbili jakékoliv další úsilí o získání statutu léčebných lázní. V roce 1949 lázně spadají pod Lázeňský a restaurační podnik Okresního národního výboru v Kojetíně. Provoz lázní byl jen sezónní. V padesátých letech 20. století začaly lázně hodně upadat, protože výbor v Kojetíně odmítl investovat a opravovat budovy v lázních. [20]

Od roku 1961 se lázně dostávají pod správu obce Skalka, pod kterou jsou do dnešní doby. Obec začala lázně opravovat a modernizovat. Došlo k úpravě sadů v okolí lázní, opravě bazénu, vybudování tanečního parketu a rekonstrukci pramenů. Původní vrty Cyril a Svatopluk byly zasypány a byly vyvrtány nové, protože docházelo k přeronu minerální vody, a proto voda prosakovala v okolí sond. Během úprav sadů došlo k zavezení bazénu pro neplavce. Na tanečním parketu vystupoval po dobu deseti let divadelní soubor Opona. Všechny prameny byly zastřešeny altány a bylo zde vytvořeno okrasné oplocení. [20]

V roce 2004 došlo k velké rekonstrukci lázní. Jelikož je Skalka malá obec, nemohla lázně příliš opravovat a rozvíjet, k rozsáhlejší opravám mohlo dojít až po obdržení státní dotace. Rekonstrukce trvala čtyři měsíce, kdy došlo k úpravě prostoru léčebných procedur a ubytování. Také došlo k obohacení lázní o saunu a solárium. [21]

2.5.2 Geografie a současnost lázní

Obec Skalka leží 12 km od Prostějova. Skalka leží v mírně zvlněné krajně posledních výběžků Dražanské vrchoviny a je to jeden z mála zalesněných vrcholů. V údolí mezi okolními kopci leží stejnojmenná obec Skalka. Právě okolní kopce zajišťují unikátní složení lázeňských pramenů. [18,22]

Lázně Skalka se řadí mezi nejmenší lázně v České republice. Patří do lázeňského regionu Střední Morava. Roční návštěvnost lázní je zhruba 24 tisíc osob. I když jsou velmi malé, složení jejich minerálních vod je zcela jedinečné a nemá v České republice obdoby. Podobné lázně jsou nejblíže v Rakousku a v Itálii. V lázních jsou čtyři zastřešené prameny. [18,22]

Mezi lázeňské procedury patří koupele, masáže a zábaly. Koupele využívají léčebné účinky pramenů hlavně na nemoci pohybového ústrojí. Klienti si můžou vybrat bodovou vířivou koupel, perličkovou koupel či bylinné koupele. Bylinné koupele využívají výtažky z aromatických bylin a dřev, silice a třísloviny, které mají protizánětlivý a dezinfekční účinek. Koupele se často využívají s masážemi. Mezi nejvíce používanou proceduru patří klasická ruční masáž. Další druhy masáží jsou podvodní, lávovými kameny, lymfatická, aroma holistická a Skalka. Při masáži Skalka se kombinuje ruční masáž a parafinový zábal. Při parafinovém zábalu dochází k hloubkovému prohřátí a tím se zlepši prokrvení ošetřované oblasti. Ve Skalce se také provádí rašelinový zábal, který patří mezi nejoceňovanější formu tepelné terapie. Během zábalu setrvává v těle teplo a pH huminových kyselin se přizpůsobuje hodnotě pH pokožky. [23-25]

Během pobytu v lázních můžou klienti také navštívit park, který k lázním neodmyslitelně patří. Nachází se na místě původního rybníku Bařisko. Díky množství stromů, keřů a přírodním jezírkám je tento park velmi malebný a klidný. Slouží hlavně k odpočinku a relaxaci. V blízkosti lázní se nachází město Prostějov, jak již bylo zmíněno a dva zámky – Plumlovský zámek a Zámek v Čechách pod Kosířem. [26-27]

Díky některým obyvatelům obce Skalka došlo k oslabení lázeňských pramenů vlivem soukromých průzkumných vrtů pro tepelná čerpadla. Po oslabení pramenů také došlo k poklesu vody ve studních. Vrty narušily akumulaci podzemních vod. Po této situaci Skalka požádala Český inspektorát lázní a zřídil o vyhlášení ochranného pásma přírodního léčivého zdroje druhého stupně, aby byly prameny v bezpečí. [28]

2.5.3 Prameny

V lázních Skalka jsou čtyři minerální prameny, které jsou pojmenovány Cyril a Metoděj, Jan, Julinka a Svatopluk. Prameny jsou atmosférického původu. Vývěry jsou u všech pramenů neustále otevřené, protože hlavní prameniště se nachází na tektonicky porušeném podkladu kulmském. Voda z pramenů se používá hlavně při pitných kúrách na lačno, ale také koupele mají kladný účinek na kloubní onemocnění, hlavně revmatického charakteru. Sírné vody jsou také vhodné pro inhalace, kterými se léčí nemocné průdušky. [20,27]

Všechny prameny jsou vhodné k balneoterapii díky svému jedinečnému chemickému složení. V pramenech jsou velmi vzácné skupenství kationtů a aniontů, v každém prameni jsou poměry trochu jiné, proto mají odlišné léčebné účinky. Prameny jsou také radioaktivní. Jejich jedinečnost tkví ve vysokém podílu chloridu draselného, který je většinou v minerálních vodách pouze ve stopovém množství. Chlorid draselný je velmi vzácná léčivá sůl, sám draslík má vynikající regenerační účinky na žlázy a sekreci. Prameny mají skvělý léčivý účinek díky ideálnímu poměru chloridu draselného a chloridu sodného. [20]

2.5.3.1 Podrobnější informace o pramenech

V roce 1938 byl proveden vrt do hloubky 80 m. Vnější vývěr z mezikruží byl nazván Metoděj a vnitřní Cyril. Dvojí zapažení vrtu bylo za účelem oddělit od sebe puklinovou vodu bohatší na H_2S asi do 35 m od hlubinné vody v hloubce 65–80 m. Pramen Cyril a Metoděj byl prohlášen za přírodní léčivý zdroj Vyhláškou Ministerstva zdravotnictví č. 290/1998 Sb. ze dne 26.11.1998. Voda z pramene pomáhá při zánětlivém onemocnění tlustého střeva a má pozitivní účinek na funkci jater, hlavně při začínající cirhóze. [20]

Pramen Jan je přírodní vývěra. Na úpatí svahu je udělán mělký drenážní zářez, z něhož je pramen společně s pramenem Julinkou vyveden do dvou protilehlých šachtic, které mají hloubku asi 1 m. Výtoky ze šachtic jsou veřejně přístupné pro odběr vody a jsou ve hloubce 53 cm pod územím. Využívá se při léčbě vysokého krevního tlaku a při zánětlivých onemocněních průdušek. [20]

Pramen Julinka je také přírodní vývěra, vyvěrá na stejném místě jako pramen Jan. Působí močopudně, je vhodná zejména při zánětech ledvin, některých funkčních poruchách ledvin a také, když se tvoří močové kaménky a písek. Pomáhá také lidem, kteří trpí cukrovkou. [20]

Zhruba 7 m od pramene Cyril a Metoděj vyvrtali v roce 1938 druhý nový vrt pramen Svatopluk do hloubky 10 m. V roce 1968 byl vyvrtán nový vrt Svatopluk III do hloubky 40 m z důvodu snížené vydatnosti původního vrtu, a také docházelo k aktivnímu přerodu minerální vody. Původní mělký vrt byl zasypán štěrkem a cementovou kaší. Pramen Svatopluk III byl prohlášen za přírodní léčivý zdroj Vyhláškou Ministerstva zdravotnictví č. 290/1998 Sb. ze dne 26.11.1998. Voda z pramene přináší užitek při překyselení a onemocnění žaludku, také pomáhá při vředové chorobě žaludku a dvanácterníku. [20]

Nejstarší pramen v lázních je pramen Skalka, geneticky ovšem nepatří ke skupině minerálních sirmých vod jako čtyři předešlé. Nachází se v blízkosti jímacích objektů minerálních vod a vyvěrá pod sklepem budovy lázeňské restaurace. Pramen byl zachycen horizontálním vrtem délky asi 11 m. Voda z pramene se používala v restaurační kuchyni a nabírala se ruční pumpou přímo v kuchyni. Celková mineralizace je nižší než u předešlých minerálních vod, ale radiová emanace je mnohem vyšší než u předešlých pramenů. V tomto prameni je až 60 j. Mache emanace radia. Obsah dusičnanů je v prameni Skalka časově proměnlivý, koncentrace může být až kolem 65 mg l⁻¹. [20,27]

2.6 Metody měření

2.6.1 Stanovení kovů

Kovy ve vodách můžou být stanoveny volumetricky, anebo instrumentálně, a to nejčastěji atomovou absorpční spektrometrií (AAS) (plamenová F-AAS a elektrotermická ET-AAS), plamenovou fotometrií, anodickou stripovací voltametrií, optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) a hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). [10]

AAS, ICP-OES a ICP-MS jsou pro analýzu vod velmi vhodné metody, protože vyžadují vzorky přítomné v dostatečně homogenním roztoku, ale zároveň roztok nemusí být pravý. Výhody AAS jsou relativně dobré meze detekce, u ET-AAS jsou dvakrát až třikrát nižší než u F-AAS, nízká pořizovací cena i provozní náklady, ale nevýhoda je delší doba analýzy. Na ICP-OES a ICP-MS jsou analýzy velmi rychlé, ale pořizovací cena i provozní náklady jsou vyšší než u AAS. ET-AAS má velmi dobrou citlivost a meze detekce, ale ICP-MS má meze detekce většinou lepší. ET-AAS a ICP-MS jsou mnohem složitější na obsluhu než F-AAS a ICP-OES. F-AAS má srovnatelné meze detekce s ICP-OES. AAS poskytuje sekvenční analýzy, kdežto ICP-OES a ICP-MS umožňuje multielementární analýzy. [7,10,29,30]

Pokud nejsou v laboratoři k dispozici AAS, ICP-OES nebo ICP-MS můžeme použít anodickou stripovací voltametrii, plamenovou fotometrii či klasické metody jako volumetrie. Klasické metody oproti instrumentálním metodám nejsou tak přesné, jsou časově náročnější, vyžadují větší množství vzorku, ale jsou finančně dostupnější. Anodická stripovací voltametrie má velmi dobré meze detekce, meze detekce jsou v nanogramech na litr. Má víceprvkové detekční schopnosti, analýzy jsou velmi rychlé a náklady na provoz jsou relativně nízké. Nevýhoda je ovšem použití pouze na kovy, které vytvářejí amalgám, hlavně vhodné pro zinek, olovo a kadmium. Plamenová fotometrie je vhodná jen pro analýzy alkalických kovů a kovů alkalických zemin. [6,9,31,32]

2.6.2 Stanovení anorganických aniontů

Anorganické anionty můžou být stanoveny volumetricky nebo instrumentálně pomocí potenciometrie, UV/VIS spektrofotometrie, izotachoforézy a iontové chromatografie. [10]

Analýzy na iontové chromatografii (IC) a izotachoforézy jsou oproti klasickým metodám velmi rychlé a efektivní a mají mnohem lepší meze detekce. Izotachoforéza umožňuje stanovovat běžné anionty jako jsou fluoridy, bromidy, chloridy, sírany, dusičnany, dusitany a fosforečnany, IC je univerzálnější, umožňuje stanovit téměř všechny anorganické anionty. Finanční náročnost této metody je mnohem nižší než u iontové chromatografii. Meze detekce u izotachoforézy jsou srovnatelné s IC. [10]

Pokud laboratoře nejsou vybaveny iontovou chromatografií nebo izotachoforézou používají se klasické metody, iontově selektivní elektrody nebo UV/VIS spektrofotometrie. Iontově selektivní elektrody jsou jednoduchá na obsluhu, rychlé, přesné, robustní a univerzální. UV/VIS spektrofotometrie je oproti IC a izotachoforéze velmi jednoduchá na obsluhu a finančně méně náročná, ale meze detekce jsou horší. [29,34]

2.6.3 Metody použité během stanovení v této bakalářské práci

2.6.3.1 Jodometrická titrace [35]

Jodometrické stanovení jsou založeny na reverzibilních reakcích (1), které jsou vratné, protože odměrný roztok jodu se dá využít jako oxidimetrické titrační činidlo pro snadno oxidovatelné látky, tak se dá využít jodidu draselného jako redukovadlo ke stanovení látek, které jsou snadno redukovatelné.

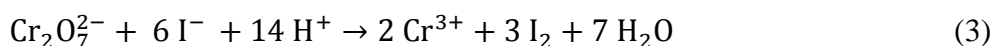


Pokud používáme jodid draselný jako redukovadla, stanovení se provádí v kyselém prostředí. Nadbytek jodidu se přidá k roztoku a nezreagovaný jod se zjišťuje titrací odměrným roztokem thiosíranu sodného (2).



Thiosíran sodný není základní látka, proto ji musíme standardizovat základní látkou dichromanem draselným (3), jako indikátor se používá škrobový maz, který

v přítomnosti jodu zmodrá. Dichroman je silné oxidační činidlo, takže se nemůže používat pro přímou titraci, oxidoval by totiž thiosíran až na síran, proto se přidavkem velkého nadbytku jodidu převede na chromité soli a odpovídající množství jodu. Roztok musí být během titrace okyselen, protože redoxpotenciál dichromanu je závislý na pH. Vzniklý jod se titruje thiosíranem.



2.6.3.2 Iontově selektivní elektrody

Teoretický základ

Odlišnost měření s ISE od většiny analytických metod je, že nezjišťujeme celkovou koncentraci iontů, ale jejich aktivitu. Aktivita iontů je dobře popsána Nerstnovou rovnicí (4). Ve výsledku ISE poskytují informace o tzv. volných nebo nekomplexních iontových aktivitách, a to i v komplexních podmínkách. U vzorků z životního prostředí je volná aktivita kovů důležitá, protože je to hlavní proměnná související přímo s biologickou dostupností. [33]

Iontově selektivní elektrody obsahují membránu, která je tvořena vrstvou pevného elektrolytu, nebo roztokem elektrolytu v rozpouštědle, který se nemísí s vodou. Na membráně se vytváří potenciál, který je závislý na aktivitě iontů. Membránový potenciál je způsoben různou rychlostí průchodu iontů přes membránu. [36-37]

Donnanův potenciál je potenciálový rozdíl, který se tvoří při použití polopropustné membrány, přes kterou mohou procházet jen určité ionty. Velikost membránového potenciálu E_m lze vypočítat z Nerstnovy rovnice (4), kde E_1 a E_2 jsou potenciály membrány vůči roztoku 1 a roztoku 2, R je plynová konstanta, T je termodynamická teplota, F je Faradayova konstanta, n je náboj indikovaného iontu a a_1 , a_2 jsou aktivity iontů v roztocích 1 a 2. V ideálním případě by membrána propouštěla jen jediný druh iontů, potenciálový rozdíl by tedy odpovídal poměru aktivit v roztoku 1 a 2. Roztok 1 je analyzovaný roztok, roztok 2 je vnitřní referentní roztok. Pokud známe aktivitu v roztoku 2 po změření membránového potenciálu můžeme stanovit aktivitu v roztoku 1. V reálných ISE se ovšem vytváří asymetrický potenciál, který je důvodem kalibrace iontově selektivních elektrod. [36]

$$E_m = E_1 - E_2 = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (4)$$

Většinou jsou ISE konstruovány s vnitřní referentní elektrodou, s vnitřní roztokem a membránou. Membrána je neustále v kontaktu s vnitřním roztokem, ve kterém je ponořena vnitřní referentní elektroda a analyzovaným roztok, ve kterém je ponořena vnější referentní elektroda. [36]

Ve vzorcích je přítomno mnoho dalších iontů, které více či méně ovlivňují potenciál ISE s reálnou membránou. Tyto ionty se nazývají interferující. Pokud v roztoku měříme kationt A^{n+} a interferující je kationt B^{n+} poté je potenciál definován Nerstnovou rovnicí, kde E_m je membránový potenciál, E_{ISE}^0 je konstanta zahrnující vliv membrány, vnitřního roztoku ISE a vnitřní referentní elektrody, n je náboj indikovaného iontu, $a_{A^{n+}}$ je aktivita indikovaného kationtu A^{n+} , $a_{B^{n+}}$ je aktivita interferujícího kationtu B^{n+} , která je zobrazena níže (5). Nerstnova rovnice pro anionty je definována obdobně (6). V Nerstnově rovnici se také objevuje koeficient selektivity, který je zde označen jako K_{AB}^{pot} pro kationt A^{n+} vzhledem ke kationtu B^{n+} pro kationty a K_{YZ}^{pot} pro aniont Y^{n-} vzhledem k aniontu Z^{n-} . Koeficient selektivity nám dává základní informaci o vlivu interferujících iontů na stanovení zkoumaného iontu. Znalost koeficientů selektivity je důležitá. Interferující ionty, které mají vysokou hodnotu koeficientu selektivity musíme maskovat nebo odstranit vhodným způsobem z roztoku. [36-37]

$$E_m = E_{ISE}^0 + \frac{0,059}{n} \log(a_{A^{n+}} + K_{AB}^{pot} \cdot a_{B^{n+}}) \quad (5)$$

$$E_m = E_{ISE}^0 - \frac{0,059}{n} \log(a_{Y^{n-}} + K_{YZ}^{pot} \cdot a_{Z^{n-}}) \quad (6)$$

ISE jsou univerzální, dají se použít pro velké množství kationtů a aniontů. Jsou velmi přesné, robustní a dlouhodobě stabilní, což je důležité hlavně při monitorování iontů během několika týdnů. [33]

Díky svým vlastnostem mají velké využití. Dají se aplikovat v mnoha oborech jako v zemědělství, lékařství, potravinářství, fotochemii, geologii, léčiva, ve vodách, stanovení kyselosti a mnoho dalších. Pro stanovení kyselosti se používají skleněné pH elektrody. [33,38]

Všechny ISE se před měřením kalibrují, k tomu slouží kalibrační řada. Kalibrační řadu získáme proměřením sérii kalibračních roztoků o vzrůstající koncentraci. Koncentrace aniontů se odečítá z kalibrační křivky, která se vytvoří z výsledků měření kalibračních roztoků. [8,36]

Vybrané ISE

Fluoridová ISE

Fluoridová ISE se používá ke stanovení F^- , iontu v koncentracích nad $0,02 \text{ mg l}^{-1}$. Skládá se z vnitřní referentní elektrody $Ag|AgCl$, vnitřního roztoku obsahující F^- , ionty a Cl^- , ionty a homogenní membrány. Homogenní membrána je tvořena z monokrystalu fluoridu lantanitého s příměsí Eu^{2+} . Membránu chrání epoxidové pouzdro. Elektroda je tvořena ze speciální epoxidová pryskyřice, je mechanicky odolná a teplotně stálá a chemicky rezistentní. Potenciál fluoridové ISE se měří vždy proti referentní elektrodě ve vzorku. Používá se kalomelová referentní elektroda, ale díky problematické likvidaci se spíše používá argentochloridová referentní elektroda. [8,10,36,39]

Fluoridová ISE se začala vyrábět od roku 1967 při výzkumu monokrystalických materiálů. Monokrystalický fluorid lanthanitý je připravovaný Stockbarger-Bridgmanovou metodou ve vakuu. Poté se monokrystaly nařežou, brousí a upraví na potřebný rozměr a na závěr se vyleští. [40]

Jediná výrazná ovlivňující interference elektrody jsou OH^- , ionty. Pro udržení stálého pH a iontové síly se do všech měřených vzorků přidává TISAB (total ionic strength adjustment buffer). TISAB je směs koncentrované kyseliny octové, NaCl, NaOH a CDTA. [36]

Chloridová ISE

Chloridová ISE se používá hlavně pro stanovení Cl^- , iontů ve vodách. Chloridová ISE má pevnou selektivní membránou tvořenou chloridem stříbrným. Stejně jako fluoridová ISE membránu chrání epoxidové pouzdro. Potenciál chloridové ISE se měří proti merkurosulfová referentní elektrodě ve vzorku. [8,39-40]

Kromě využití měření Cl^- , iontů ve vodách je další použití v půdách nebo v potu, což umožňuje screening cystické fibrózy pankreatu u novorozenců a další použití. [37]

Interferující ionty při stanovení Cl^- iontů: Br^- s $K_{YZ} = 10^3$, I^- s $K_{YZ} = 10^5$, $S_2O_3^{2-}$ s $K_{YZ} = 10$, CN^- s $K_{YZ} 10^2$, NH_4^+ s $K_{YZ} = 6,1 \cdot 10^{-2}$, OH^- s $K_{YZ} = 8 \cdot 10^{-2}$ a S^{2-} nesmí být přítomny. [39]

Bromidová ISE

Bromidová ISE se používá pro stanovení Br^- iontů ve vzorcích. Tato elektroda má pevnou selektivní membránu tvořenou z bromidu stříbrného. Stejně jako fluoridová ISE a chloridová ISE membránu chrání epoxidové pouzdro. Potenciál bromidové ISE se měří proti argentochloridové referenční elektrodě ve vzorku [36,39-40]

Aplikace této elektrody je stanovení Br^- iontů ve vodách, v krevní plazmě, v horninách a další. [37]

Interferující ionty při stanovení Br^- , iontů jsou Cl^- , s $K_{YZ} = 3 \cdot 10^{-3}$, I^- s $K_{YZ} = 10^3$, CN^- s $K_{YZ} 10^4$, NH_4^+ s $K_{YZ} = 0,5$ a S^{2-} nesmí být přítomny. [39]

Sulfidová ISE

Sulfidová ISE se používá pro stanovení S^{2-} iontů ve vzorcích. Tato elektroda má pevnou selektivní membránu z polykrystalického materiálu. Polykrystalický materiál tvořící elektrodu je sulfid stříbrný. Stejně jako předešlé tři membránu chrání epoxidové pouzdro. Sulfid stříbrný pro membránu je vyráběn stejným způsobem jako fluorid lanthanitý, a to pěstováním ve vakuu Stockbarger-Bridgmanovou metodou. [36,39-40]

Svémi vlastnostmi se blíží ideální specifické elektrodě. Pro stabilizování S^{2-} iontů se kalibrační roztoky připravují z NaOH. Pro zachování iontové síly se do měřených kalibračních roztoků přidává kyselina askorbová. [37]

Hlavní aplikace Sulfidová ISE je stanovení S^{2-} iontů ve vodách, v odpadních vodách papírenského průmyslu, když uděláme konverzi polysulfidů a jako indikační elektroda při argentometrických titracích např. při titraci thiolových skupin v bílkovinách. [41]

Interferující ionty při stanovení S^{2-} iontů jsou Cl^- , Br^- , CN^- , I^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ s $K_{YZ} < 10^{-8}$, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} s $K_{YZ} < 10^{-5}$ a Ag, Hg nesmí být přítomny. [39]

2.6.3.3 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Úvod

ICP-MS patří mezi spektrální analytické metody. Tato metoda kombinuje ICP jako zdroj iontů a hmotnostní spektrometrii, která ionty detekuje. Patří mezi nejvyužívanější metody elementární analýzy. Vzorky mohou být kromě obvyklého kapalného i v plynném či pevném skupenství. Pozitiva ICP-MS jsou univerzálnost, citlivost, rychlost oproti jiným analytickým metodám a detekce velkého množství prvků během jedné analýzy. Pro většinu prvků má velmi nízké meze detekce s velkým koncentračním rozsahem. Díky detekci hmotnostním spektrometrem získáváme velmi jednoduchá spektra. Jediná nevýhoda této metody je vysoká pořizovací cena a také vyšší provozní náklady. Cena roste také požadavky na superčisté chemikálie a referenční materiály. [41-43]

Od 70. let 20. století docházelo k rozvoji indukčně vázaného plazmatu. Analytičtí chemici byli unešení vysokou účinností ICP, a proto vývoj probíhal velmi intenzivně. V roce 1975 se objevil první ICP-MS, na trh komerčně dostupný byl o osm let později. [41]

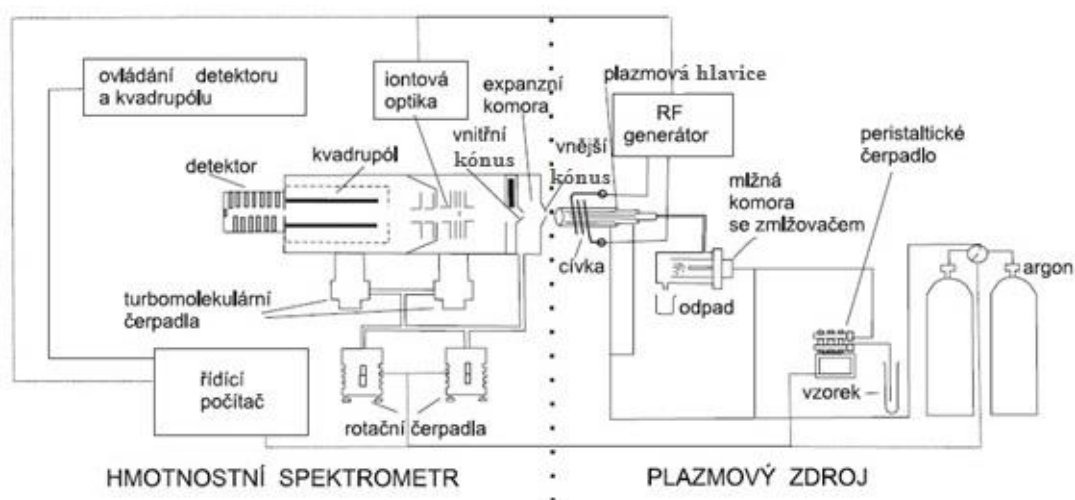
ICP-MS má velké uplatnění v analýze stopového či ultrastopového množství prvků. Používá se zejména pro prvky, které nelze analyzovat jinou spektrální analytickou metodou, což jsou prvky vzácných zemin, platinové kovy, zlato a refraktorní prvky. ICP-MS se využívá v mnoha oborech, kde se uplatňuje prvková analýza. Prvková analýza se uplatňuje v rozborech vody, medicíně, geologii, metalurgii, v jaderném průmyslu a další. ICP-MS se dá kombinovat s dalšími technikami jako spojení s chromatografií (nejčastěji s HPLC) nebo s elektromigračními metodami. Tato kombinace metod se používá pro speciální analýzu. Také se dá využít na izotopovou analýzu, kdy se určují izotopové poměry. Stálé izotopy se dají využít jako značkovače. [42-43]

Princip metody

Nejdříve je kapalným vzorek v zmlžovači převeden na aerosol, poté je aerosol vnášen do plazmové hlavice, kde se nachází vysokofrekvenčním elektromagnetickým poli, které udržuje argonové plazma při teplotě v rozmezí 6000–10000 K. V plazmové hlavici dochází k vysušení a odpaření aerosolu, poté dochází k atomizaci a ionizaci. Ionizace probíhá přednostně do prvního stupně díky vlastnostem ICP. ICP prostor pracuje za atmosférického tlaku. Ionty vstupují do rozhraní (interface). Rozhraní je tvořeno ze dvou kónusů (sampler,

skimmer). Ionty se přes malý otvor v kuželovitém sampleru supersonickou rychlostí dostávají do předvakua. Z předvakua část plazmového paprsku prochází přes malý otvor v kuželovitém skimeru do hmotnostního spektrometru s iontovou optikou, případně i kolizní celou. Hmotnostní spektrometr pracuje za vysokého vakua. Svazek iontů z iontové optiky dále vstupuje do analyzátoru. Analyzátor rozčlení ionty podle poměru m/z v prostoru (sektorové analyzátoři), nebo v čase (průletové analyzátoři), nebo propustí ionty pouze o zvoleném poměru m/z (kvadrupólové analyzátoři). Za analyzátořem následuje detektor, který je tvořen jedním nebo několika (multikolektor) prvky, který převede proud iontů na signál, který vyhodnocuje počítač. [41]

Instrumentace



Obrázek 1: Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem [42]

Základní konstrukční části ICP-MS jsou přívod vzorku, plazmová hlavice, rozhraní, iontová optika, hmotnostní analyzátor a detektor (Obr. 1). [41]

Přívod vzorku

Kapalné vzorky jsou zmlžovány a vnášeny ve formě aerosolu do plazmatu. Na tvorbu aerosolu se využívá zmlžovač. Kinetická energie argonu způsobu tvorbu aerosolu. Rychlost argonu je mnohem vyšší než rychlost proudění kapaliny. Vzorek je čerpán do zmlžovače peristaltickým čerpadlem. Mlžná komora slouží k získání aerosolu, který má velmi malé částice a zhruba stejně velikosti. Mlžné komory se vyrábějí s odolného plastu, který je rezistentní i k silným kyselinám jako kyselina fluorovodíková. [41,43]

Plazmová hlavice

Plazma je definováno jako kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic vykazující kolektivní chování. Hovoří se o něm jako o čtvrtém skupenství hmoty, protože má zcela odlišné vlastnosti od plynů a kapalin. Chování plazmatu ovlivňuje hlavně elektrické a magnetické pole. [41]

Plazmová hlavice udržuje argonové plazma a je vždy orientována horizontálně. Tvoří ji tři koncentrické křemenné trubice. Závity indukční cívky vytváří energie vysokofrekvenčního elektromagnetického pole. Tato energie se předává do argonu. Argon, který proudí ve vnější trubici rychlostí 10 – 20 l za min je hlavní zdroj pro výrobu plazmatu. Ve vnitřní trubici proudí argon o rychlosti 0,5 – 1,5 l za min, tento argon chrání špičku injektoru před horkým plazmatem. Injektor, který je tvořen korundem či křemenem, prochází osou hořáku. Do injektoru je vnášen aerosol vzorku. Nosný plyn přes injektor přenáší vzorek do plazmatu a tvoří střední analytický kanál. [41,43]

Rozhraní (interface)

Rozhraní slouží k oddělení hlavního toku argonu od toků atomů a iontů analyzovaného vzorku. Zajišťuje transport iontů z oblasti atmosférického tlaku ICP do hmotnostního spektrometru pracujícího za vakuu. Je nejvíce namáhanou součástí přístroje a tvoří ho dva kónusy, které mají ve vrcholech otvory o velikosti asi 1 mm. Kónusy jsou vyrobeny s tepelně vodivých materiálů, jako jsou nikl, měď, hliník či platina a chladí se vodou. Prostor mezi kónusy je předvakuum nebo také nazýváno expanzní komora. V předvakuu je pomocí vývěry vytvářen tlak kolem 500 Pa, dochází k prudkému poklesu teploty a k urychlení iontů. V prostředí hmotnostního spektrometru je tlak cca 10^{-4} Pa. Díky dostatečnému vakuu nedochází ke srážkám iontů v hmotnostním analyzátor. Vysoké vakuum je možné dosáhnout díky vzájemné spolupráci klasické vývěry a turbomolekulární pumpy. [41-42]

Iontová optika

Po opuštění skimmeru se v proudu iontů nacházejí také nenabitě atomy a fotony, které musíme oddělit od analyzovaných iontů, aby nedocházelo ke zvýšení šumu.

Elektricky nenabité částice neovlivňují elektromagnetické pole. K odstranění nenabitých částic a fotonů stačí mechanické bariéry (např. kovový terčík), fotony a nenabité částice se na bariéře zastaví. Analyzované ionty se přesně vychýlí pomocí iontových čoček a směřují do hmotnostního analyzátoru. Někdy může být uspořádání jiné, kdy je hmotnostní analyzátor otočen o úhel 45° oproti rozhraní. Tok analyzovaných iontů je nasměrován pomocí magnetické optiky opět do hmotnostního analyzátoru, nenabité částice zanikají, putují na terčík, který je umístěn na vstupním kónusu rozhraní. [41,43]

Analyzátor iontů

Nejčastěji se využívá kvadrupólový analyzátor, méně používaný je průletový analyzátor či sektorový analyzátor.

a) Kvadrupólový analyzátor

Kvadrupólový analyzátor se skládá ze čtyř tyčí a pracuje na principu filtru. Pořizovací cena je poměrně nízká. Na tyče je přiváděno střídavé a stejnosměrné napětí. Dochází k rozkmitání iontů, při určitém napětí a amplitudě radiových vln ionty o vybraném m/z putují dále k detektoru. Ionty s jiným poměrem m/z jsou vychýleny a směřují jiným směrem. Určitý poměr m/z je lineárně závislý na elektrickém potenciálu elektrod. Tím dochází ke skenování celého oboru m/z . [41,44]

b) Průletový analyzátor

Ionty jsou v akcelátoru urychlovány v elektrostatickém poli, poté se přesouvají do průletové trubice, ve které se pohybují k detektoru. Ionty jsou separovány na základně rychlosti, která je nepřímo úměrná hmotnosti. Průletové analyzátoary mají lepší rozlišení než kvadrupólové analyzátoary. Při použití reflektoru (iontového zrcadla) zlepšíme rozlišení iontů. [44]

c) Sektorový analyzátor

Sektorový analyzátor může být dvojího druhu – první magnetický sektorový analyzátor a druhý sektorový analyzátor s dvojitou fokusací. Magnetický sektorový analyzátor je klasický typ analyzátoru. Elektromagnet vytváří magnetické pole ve kterém dochází k zakřivení dráhy iontů. Během analýzy iontů se skenuje změna magnetické indukce nebo napětí. Magnetický sektorový analyzátor má vysoké rozlišovací schopnosti.

Sektorové analyzátory s dvojitou fokusací obsahují kromě magnetického ještě elektrostatický sektor, který zvyšuje rozlišení. [45]

Detektory

Detektor převádí signál do digitální podoby u iontů, které zachytí hmotnostní analyzátor. Používají se různé typy detektorů jako Faradayova klec, elektronový násobič s kontinuální dynodou, elektronový násobič s diskrétními dynodami a kombinace scintilátoru a fotonásobiče. Nejrozšířenější je elektronový násobič s diskrétními dynodami, protože má vysokou citlivost a široký lineární rozsah. V tomto detektoru se měří přímo elektrický proud. Elektrický proud je zesilován násobičem a vzniká, když se srazí ionty s dynodou. [41,44]

3 Experimentální část

3.1 Chemikálie

Dichroman draselný p.a., jodid draselný p.a., chlorid sodný p.a., kyselina askorbová p.a., kyselina dusičná (65%), kyselina chlorovodíková (35%), kyselina sírová (96%), thiosíran sodný pentahydrát p.a., uhličitan sodný bezvodý p.a., sulfid sodný hydrát p.a. byly zakoupeny od firmy PENTA (Česká republika). Hydroxid sodný p.a. (LACHNER, Česká republika), roztok TISAB pro měření fluoridů (Theta 90, Česká republika), Tuning Solution for ICP-MS o koncentraci $1 \mu\text{g l}^{-1}$ (Agilent Technologies, USA), Br^- certifikovaný referenční materiál o koncentraci $1,000 \pm 0,002 \text{ g l}^{-1}$ (ANALYTIKA, spol. s r.o., Česká republika), F^- certifikovaný referenční materiál o koncentraci $1,000 \pm 0,002 \text{ g l}^{-1}$ (ANALYTIKA, spol. s r.o., Česká republika), Na certifikovaný referenční materiál o koncentraci $100 \pm 0,2 \text{ mg l}^{-1}$ (ANALYTIKA, spol. s r.o., Česká republika), K certifikovaný referenční materiál o koncentraci $100 \pm 0,2 \text{ mg l}^{-1}$ (ANALYTIKA, spol. s r.o., Česká republika), Fe certifikovaný referenční materiál o koncentraci $100 \pm 0,2 \text{ mg l}^{-1}$ (ANALYTIKA, spol. s r.o., Česká republika), Víceprvkový certifikovaný referenční materiál o koncentraci 100 mg l^{-1} , obsahoval Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn (ANALYTIKA, spol. s r.o., Česká republika), pH 4,01 technischer puffer, pH 7 technischer puffer, škrobový maz a jod.

3.2 Vzorky

Pro tuto práci byly využity jako vzorky přírodní minerální vody odebrané ze čtyř pramenů v lázních Skalka. Odběry byly provedeny 26. 10. 2018, 11. 2. 2019 a 1. 4. 2019 z pramenů Cyril a Metoděj, Jan, Julinka a Svatopluk. Pro stanovení kovů a fluoridů byly vzorky odebírány do plastových lahví, pro stanovení chloridů a bromidů do skleněných lahví. Pro stanovení sulfidů byly vzorky na místě odběru stabilizovány 10 mol l^{-1} hydroxidem sodným, kdy se do plastové zkumavky smíchalo 1 ml NaOH a 9 ml vzorku.

Fotodokumentace míst odběrů viz Příloha I, Příloha II a Příloha III.

3.3 Materiály a přístroje

Skleněné pipety o objemu 10 ml (Qualicolor, Francie); mikropipety od firmy Thermo Fisher Scientific (USA) s nastavitelným objemem v rozsahu 0,5–5 ml, 100–1000 μl , 10–100 μl , 5–40 μl ; odměrné baňky o objemu 50 ml, 100 ml a 1000 ml (SIMAX, Česká republika), skleněné kádinky (SIMAX, Česká republika), titrační baňky (SIMAX, Česká republika), byrety (SIMAX, Česká republika), ultrazvuková lázeň.

Analytické váhy (METTLER-TOLEDO, USA), ICP-MS spektrometr Agilent 7700x (Agilent Technologies, Japonsko), inoLab pH metr 720 (WTW, Německo), bromidová ISE typ 35-37, fluoridová ISE typ 09-37, chloridová ISE typ 17-37, sulfidová ISE typ 16-37, referentní argentochloridová elektroda typ RAE 113, referentní merkurosulfátová elektroda typ RME 121. Všechny ISE i referentní elektrody jsou vyrobeny firmou MONOKRYSTALY (Česká republika). Multi 3410 set 2, který obsahuje pH elektrodu SenTix 940-3, IDS vodivostní celu TetraCon® 925 a optickou IDS kyslíkovou sondu FDO® 925 od výrobce WTW (Německo).

3.4 Příprava roztoků

Kalibrační řada standardů fluoridů

Jako standard byl využit roztok F^- certifikovaný referenční materiál o koncentraci $1,000 \pm 0,002 \text{ g l}^{-1}$. Základní roztok o koncentraci $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ byl připraven odměřením 0,95 ml certifikovaného referenčního materiálu do 50ml odměrné baňky a doplněn destilovanou vodou po rysku. Další roztoky kalibrační řady o koncentracích $3 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} , $6 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$, $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ byly připraveny postupným ředěním základního roztoku destilovanou vodou.

Kalibrační řada standardů chloridů

Základní roztok o koncentraci $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ byl získán rozpuštěním 0,292 g bezvodého NaCl v destilované vodě, po rozpuštění byl roztok kvantitativně převeden do 50ml odměrné baňky a doplněn po rysku. Další roztoky kalibrační řady o koncentracích 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ byly připraveny postupným ředěním základního roztoku destilovanou vodou. Do všech kalibračních roztoků (včetně základního

roztoku) byla přidána kyselina dusičnou pro zajištění dostatečné iontové síly (5 ml 1 mol l⁻¹ HNO₃ na 50 ml roztoku)

Kalibrační řada standardů bromidů

Jako standard byl využit roztok Br⁻certifikovaný referenční materiál o koncentraci 1,000 ± 0,002 g l⁻¹. Základní roztok o koncentraci 10⁻³ mol l⁻¹ byl připraven odměřením 0,4 ml certifikovaného referenčního materiálu do 50ml odměrné baňky a doplněn destilovanou vodou po rysku. Další roztoky kalibrační řady o koncentracích 3 · 10⁻⁴, 10⁻⁴, 6 · 10⁻⁵, 3 · 10⁻⁵, 10⁻⁵ mol l⁻¹ byly připraveny postupným ředěním základního roztoku destilovanou vodou.

Kalibrační řada standardů sulfidů

Základní roztok koncentraci 10⁻¹ mol l⁻¹ byl získán rozpuštěním 2,5 g Na₂S hydrátu v hydroxidu sodném o koncentraci 1 mol l⁻¹, po rozpuštění byl roztok kvantitativně převeden do 50ml odměrné baňky a doplněn po rysku. Další roztoky kalibrační řady o koncentracích 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴, 10⁻⁵ mol l⁻¹ byly připraveny postupným ředěním základního roztoku destilovanou vodou. Přesný obsah S²⁻v standardu byl stanoven jodometrickou titrací. Ke stabilizaci kalibračních standardů byla přidána kyselina askorbová (množství 0,01 g na 10 ml měřeného kalibračního roztoku).

Příprava odměrného roztoku Na₂S₂O₃

K přípravě 0,1 mol l⁻¹ odměrného roztoku Na₂S₂O₃ byl použit komerční pentahydrát soli. Na analytických vahách bylo naváženo 6,21 g Na₂S₂O₃·5 H₂O, navážka byla rozpuštěna v malém objemu destilované vody, do které bylo přidáno 0,5 g pevného uhličitanu sodného, roztok byl převeden do 250ml odměrné baňky a doplněn po rysku.

Příprava odměrného roztoku jodu

Bylo naváženo 25 g jodidu draselné, který byl rozpuštěn v 30 ml destilované vody a přelit do litrové odměrné baňky. Poté bylo naváženo 12,7 jodu, který byl také převeden do odměrné baňky. Odměrná baňka byla doplněna do tři čtvrtě objemu a dána

do ultrazvukové lázně, dokud nebyl veškerý jod rozpuštěn, poté byl objem doplněn po rysku.

Příprava škrobového mazu

Na přípravu 250 ml škrobového mazu bylo použito 1 g škrobu. Škrob byl rozmíchán v pár ml vody odebrané z odměřených 250 ml. Zbytek vody byl vařen. Do vroucí vody byla nalita rozmíchaná směs a za stálého míchání se nechala chvíli povařit. Vzniklý škrobový maz byl použit po vychlazení.

3.5 Pracovní postupy

3.5.1 Stanovení koncentrace aniontů v minerálních pramenech lázní Skalka pomocí iontově selektivních elektrod

3.5.1.1 Fluoridy

Před vlastním měřením vzorků byl sestaven kalibrační graf, který byl získán proměřením kalibrační řady standardů fluoridů uvedených v kapitole 3.4 pomocí článku složeného z fluoridové iontově selektivní elektrody a argentschloridové referenční elektrody připojeného v inoLab pH metru 720. Z inoLab pH metru byly odečítány hodnoty EMS v mV v jednotlivých standardních roztocích. Hodnoty EMS byly vyneseny do grafu proti údajům $-\log c_{F^-}$ (pF). Byla získána grafická závislost EMS – koncentrace F^- (kalibrační graf).

Vlastní měření ve vzorku bylo provedeno tak, že byla po ponoření páru fluoridová iontově selektivní elektroda - referenční elektroda do zkoumaného roztoku odečtena hodnota EMS na inoLab pH metru po úplném ustálení. Koncentrace F^- ve vzorcích byla získána přímo porovnáním s kalibračním grafem. Pro zachování stálého pH bylo přidáno do všech měřených roztoků, včetně kalibračních roztoků TISAB v poměru 1:4 (TISAB:roztok).

Před začátkem měření byla fluoridovou iontově selektivní elektrodu ponořena na půl hodiny do roztoku $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ standardu F^- . Při proměřování roztoků o různé koncentraci F^- byly mezi jednotlivými měřeními obě elektrody opláchnuty destilovanou vodou a osušeny buničinou.

3.5.1.2 Chloridy

Před vlastním měřením vzorků byl sestaven kalibrační graf, který byl získán proměřením kalibrační řady standardů chloridů uvedených v kapitole 3.4 pomocí článku složeného z chloridové iontově selektivní elektrody a merkurosulfátové referentní elektrody připojeného v inoLab pH metru 720. Z inoLab pH metru byly odečítány hodnoty EMS v mV v jednotlivých standardních roztocích. Hodnoty EMS byly vyneseny do grafu proti údajům $-\log c_{\text{Cl}^-}$ (pCl). Byla získána grafická závislost EMS – koncentrace Cl^- (kalibrační graf).

Vlastní měření ve vzorku bylo provedeno tak, že byla po ponoření páru chloridová iontově selektivní elektroda – referentní elektroda do zkoumaného roztoku odečtena hodnota EMS na inoLab pH metru po úplném ustálení. Koncentrace Cl^- ve vzorcích byla získána přímo porovnáním s kalibračním grafem.

Před začátkem měření byla chloridovou iontově selektivní elektrodu ponořena na půl hodiny do roztoku $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ standardu Cl^- . Při proměřování roztoků o různé koncentraci Cl^- byly mezi jednotlivými měřeními obě elektrody opláchnuty destilovanou vodou a osušeny buničinou.

3.5.1.3 Bromidy

Před vlastním měřením vzorků byl sestaven kalibrační graf, který byl získán proměřením kalibrační řady standardů bromidů uvedených v kapitole 3.4 pomocí článku složeného z bromidové iontově selektivní elektrody a argentochloridové referentní elektrody připojeného v inoLab pH metru 720. Z inoLab pH metru byly odečítány hodnoty EMS v mV v jednotlivých standardních roztocích. Hodnoty EMS byly vyneseny do grafu proti údajům $-\log c_{\text{Br}^-}$ (pBr). Byla získána grafická závislost EMS – koncentrace Br^- (kalibrační graf).

Vlastní měření ve vzorku bylo provedeno tak, že byla po ponoření páru fluoridová iontově selektivní elektroda – referentní elektroda do zkoumaného roztoku odečtena hodnota EMS na inoLab pH metru po úplném ustálení. Koncentrace Br^- ve vzorcích byla získána přímo porovnáním s kalibračním grafem.

Před začátkem měření byla bromidovou iontově selektivní elektrodu ponořena na půl hodiny do roztoku $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ standardu Br^- . Při proměřování roztoků o různé

koncentraci Br^- byly mezi jednotlivými měřeními obě elektrody opláchnuty destilovanou vodou a osušeny buničinou.

3.5.1.4 Sulfidy

Před vlastním měřením vzorků byl sestaven kalibrační graf, který byl získán proměřením kalibrační řady standardů sulfidů uvedených v kapitole 3.4 pomocí článku složeného z chloridové iontově selektivní elektrody a merkurosulfátové referenční elektrody připojeného v inoLab pH metru 720. Z inoLab pH metru byly odečítány hodnoty EMS v mV v jednotlivých standardních roztocích. Hodnoty EMS byly vyneseny do grafu proti údajům $-\log c_{\text{S}^{2-}}$ (pS). Byla získána grafická závislost EMS – koncentrace S^{2-} (kalibrační graf).

Vlastní měření ve vzorku bylo provedeno tak, že byla po ponoření páru sulfidové iontově selektivní elektroda – referenční elektroda do zkoumaného roztoku odečtena hodnota EMS na inoLab pH metru po úplném ustálení. Koncentrace S^{2-} ve vzorcích byla získána přímo porovnáním s kalibračním grafem. pH analyzovaných roztoků byl upraven přidávkem hydroxidu sodného o koncentraci 10 mol l^{-1} v poměru 1 ml na 9 ml vzorku, koncentrace hydroxidu u vzorku byla přibližně 1 mol l^{-1} .

Před začátkem měření byla sulfidovou iontově selektivní elektrodu ponořena na půl hodiny do roztoku $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ standardu S^{2-} . Při proměřování roztoků o různé koncentraci S^{2-} byly mezi jednotlivými měřeními obě elektrody opláchnuty destilovanou vodou a osušeny buničinou.

3.5.2 Jodometrická titrace

Standardizace odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Na standardizaci odměrného roztoku thiosíranu byl použit dichroman draselný. Na analytických vahách bylo naváženo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, tak aby spotřeba odpovídala 15 ml odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, tj. 73,55 mg. Navážku byla převedena do titrační baňky a byla zředěna přiměřeným množstvím destilované vody, bylo přilito 5 ml H_2SO_4 ($c = 2 \text{ mol l}^{-1}$) a byl přidán 1 g KI. Po důkladném zamíchání byl titrován žlutohnědý roztok odměrným roztokem thiosíranu do žluté barvy, poté bylo přidáno pár ml škrobového

mazu. Bylo dotitrováno jsem do slabě modrozeleného odstínu roztoku vzniklé chromité soli. Titraci byla provedena třikrát.

Standardizace roztoku jodu

Roztok jodu by se neměl pipetovat, proto bylo pracováno se dvěma byretami. Do titrační baňky bylo z byrety odpuštěno 10 ml roztoku odměrného roztoku jodu ($c = 0,05 \text{ mol/l}$), bylo zředěno přiměřeně destilovanou vodou a bylo přidáno 5 ml HCl (1:4). Bylo titrováno standardizovaným roztokem thiosíranu do světložluté barvy, poté bylo přidáno 5 ml škrobového mazu, modrý roztok byl dotitrován do odbarvení. Titraci byla provedena třikrát.

Jodometrická titrace stanovení sulfidů

Sulfidy se snadno na vzduchu oxidují, a proto bylo 0,1 g Na_2S hydrátu vneseno do jodu, což činilo 27 ml. Roztok byl okyselen 5 ml HCl (1:4). Nezareagovaný jod byl titrován odměrným roztokem thiosíranu do světložluté barvy, poté bylo přidáno 5 ml škrobového mazu, modrý roztok byl dotitrován do obnovení světložlutého zbarvení. Titraci byla provedena třikrát.

3.5.3 Měření kovů na ICP-MS

Měření kovů bylo provedeno na ICP-MS spektrometru ALIGENT 7700x, který je vybaven kvadrupólovým hmotnostním analyzátozem, kolizní celou, pneumatickým zmlžovačem ($400 \mu\text{l min}^{-1}$) a automatickým podavačem vzorku ASX-520. Na ICP-MS spektrometru byla provedena semikvantitativní analýza a analýzy vyhodnocené pomocí kalibrační řady standardů. Semikvantitativní analýzy byla vyhodnocena pomocí standardu Tuning Solution for ICP-MS o koncentraci $1 \mu\text{g l}^{-1}$.

Směsná kalibrační řada standardů byla připravena pro sodík, draslík a železo ze standardů Na certifikovaný referenční materiál o koncentraci $100 \pm 0,2 \text{ mg l}^{-1}$, K certifikovaný referenční materiál o koncentraci $100 \pm 0,2 \text{ mg l}^{-1}$ a Fe certifikovaný referenční materiál o koncentraci $100 \pm 0,2 \text{ mg l}^{-1}$. Základní roztok o koncentraci 50 000 ppb pro Na a K byl připraven odměřením 1,25 ml Na certifikovaného referenčního materiálu, přidáním 1,25 ml K certifikovaného referenčního materiálu, přidáním 1,25 ml roztoku Fe o koncentraci 10 000 ppb do 25ml odměrné baňky, přidáním $250 \mu\text{l HNO}_3$ a doplněním

vodou po rysku. Koncentrace základního roztoku pro Fe byla 500 ppb. Roztok o koncentraci 10 000 ppb byl připraven odměřením 2,5 ml certifikovaného referenčního materiálu Fe do 25ml odměrné baňky, přidáním 250 μl HNO_3 a doplněním vodou po rysku. Další roztoky kalibrační řady, o koncentracích 5, 10, 50, 100 ppb pro Fe, pro Na a K byly koncentrace roztoků kalibrační řady 10000, 5000, 1000, 500 ppb, byly připraveny postupným ředěním základního roztoku destilovanou vodou. Všechny kalibrační roztoky musely obsahovat přídavek 250 μl HNO_3 . Také byl připraven blank, který obsahoval pouze přídavek 250 μl HNO_3 a doplněn vodou po rysku.

Víceprvkový certifikovaný referenční materiál o koncentraci 100 mg l^{-1} , obsahoval Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn, byl použit na přípravu kalibrační řady standardů pro vyhodnocení manganu. Základní roztok o koncentraci 10 000 ppb byl připraven odměřením 2,5 ml certifikovaného referenčního materiálu do 25ml odměrné baňky, přidáním 250 μl HNO_3 a doplněním vodou po rysku. Další roztoky kalibrační řady o koncentracích 5, 10, 50, 100 a 500 ppb byly připraveny postupným ředěním základního roztoku destilovanou vodou. Všechny kalibrační roztoky musely obsahovat přídavek 250 μl HNO_3 . Také byl připraven blank, který obsahoval pouze přídavek 250 μl HNO_3 a doplněn vodou po rysku.

4 Výsledky a diskuze

V lázních Skalka byl pro potřebu této práce proveden třikrát odběr z pramenů Cyril a Metoděj, Jan, Julinka a Svatopluk. První odběr byl 26. 10. 2018, druhý 11. 2. 2019 a poslední byl 1. 4. 2019. Ze všech odběrů byla provedena semikvantitativní analýza na ICP-MS a měření pomocí iontově selektivních elektrod. Z druhého a třetího odběru bylo také provedeno stanovení Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn s využitím kalibrační křivky. Z posledního měření bylo také provedeno stanovení Na, K a Fe s využitím kalibrační křivky. Zjištění přesné koncentrace sulfidů v komerčně dostupném sulfidu sodném hydrátu bylo provedeno jodometrickou titrací.

4.1 Základní fyzikální a chemické vlastnosti odebraných vzorků

Stanovení vlastností odebíraných vzorků uvedených v tabulce II bylo prováděno pomocí Multi 3410 setu 2, který obsahoval pH elektrodu SenTix 940-3, IDS vodivostní celu TetraCon® 925 a optickou IDS kyslíkovou sondu FDO® 925.

Hodnoty pH byly mírně alkalické, což odpovídá názvu lázni alkalicko-sirnaté, a v průběhu roku se příliš neměnily. Hodnoty konduktivity byly v průběhu roku u všech pramenů také přibližně stejné.

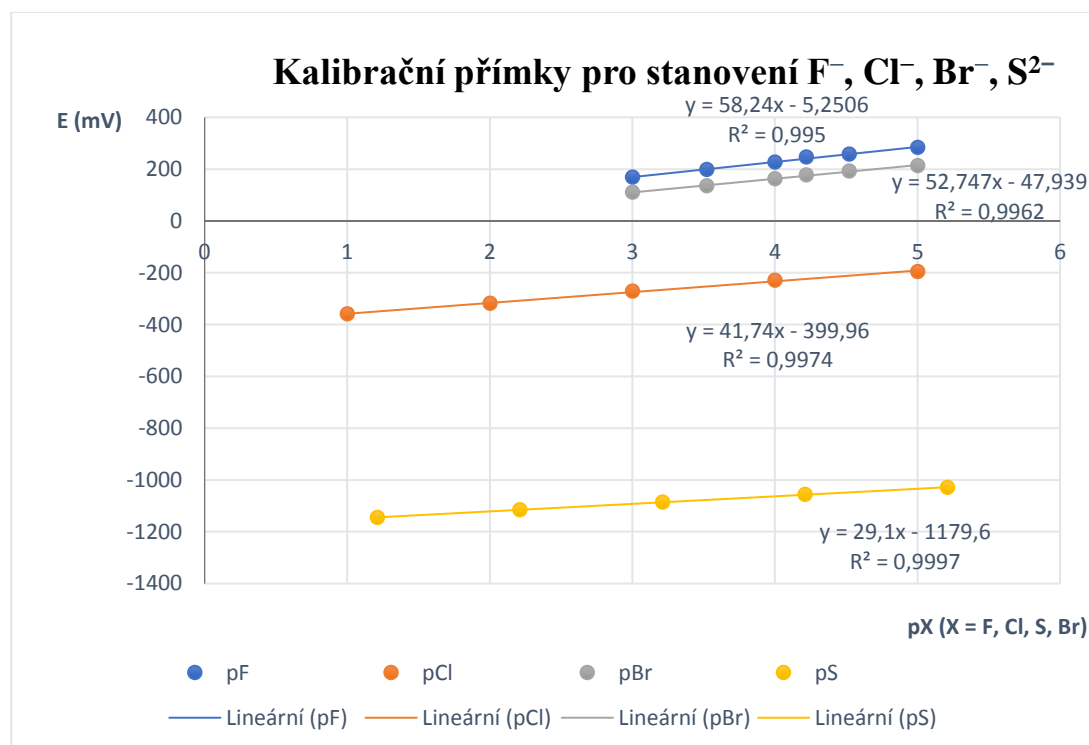
Tabulka II Fyzikální, chemické vlastnosti odebraných pramenů ze všech odběrů

Datum odběru	Prameny	Cyril a Metoděj	Jan	Julinka	Svatopluk
26.10.2018	pH	7,71	7,69	7,76	7,75
	teplota při měření pH (°C)	12,6	12,3	12,8	12,6
	Konduktivita (mS/cm)	1,84	1,85	2,05	2,12
	teplota při měření konduktivity (°C)	13,3	12,9	13,1	12,9
	rozpuštěný O ₂ (mg/l)	9,50	9,78	9,73	9,70
	teplota při měření rozpuštěného kyslíku (°C)	14,0	13,5	13,4	13,2
	barva roztoku při odběru	bezbarvá	bezbarvá	bezbarvá	bezbarvá
11.2.2019	pH	7,80	7,82	7,86	7,84
	teplota při měření pH (°C)	8,2	7,30	7,3	7,9
	Konduktivita (mS/cm)	1,84	1,83	2,04	2,13
	teplota při měření konduktivity (°C)	11,0	9,30	10,1	10,3
	rozpuštěný O ₂ (mg/l)	9,40	5,25	7,68	10,40
	teplota při měření rozpuštěného kyslíku (°C)	10,9	7,9	7,8	10,4
	barva roztoku při odběru	bezbarvá	našedlá	bezbarvá	bezbarvá
1.4.2019	pH	7,71	7,69	7,76	7,75
	teplota při měření pH (°C)	13,1	12,0	12,8	12,6
	Konduktivita (mS/cm)	1,80	1,80	2,02	2,09
	teplota při měření konduktivity (°C)	14,0	14,7	15,2	15,1
	rozpuštěný O ₂ (mg/l)	8,32	8,76	8,67	9,18
	teplota při měření rozpuštěného kyslíku (°C)	19,4	17,8	18,7	17,1
	barva roztoku při odběru	bezbarvá	našedlá	bezbarvá	bezbarvá

4.2 Výsledky stanovení aniontů pomocí ISE

V den stanovení byly připravovány kalibrační roztoky pro stanovení všech aniontů postupy uvedenými v kapitole 3.5.1. Kalibrační grafy jsou znázorněny na obrázku 2.

Jodometrickou titrací jsem stanovila obsah Na_2S v komerčním hydrátu na 61,16 %. Titrace byla prováděna třikrát za sebou. Díky 61,16% obsahu Na_2S byla kalibrační přímka oproti kalibrační přímce Cl^- posunuta více doprava.



Obrázek 2 Závislost potenciálu na pX řady kalibračních roztoků

Hodnoty směrnice kalibračních závislostí pro fluoridy a bromidy se blíží teoretické hodnotě z Nerstnovy rovnice (59,2 mV) pro případ výměny jednoho elektronu. Rozdílná hodnota směrnice pro chloridovou ISE může být způsobena jejím stářím. Také pro sulfidy je hodnota směrnice blízká teoretické hodnotě z Nerstnovy rovnice pro výměnu dvou elektronů ($59,2/2 = 29,6$ mV).

4.2.1 Stanovení fluoridových iontů

Hodnoty naměřených koncentrací fluoridových iontů ze tří odběrů jsou uvedeny v tabulce III. Ve všech pramenech v průběhu roku koncentrace fluoridů rostla. Výrazné

rozdíly jsou v koncentracích mezi první a druhou analýzou. Nižší koncentrace mohou být způsobené chemickými ději, které v pramenech proběhly během doby mezi odběrem a analýzou. Hodnoty koncentrací z měření z 11. 2. 2019 odpovídají hodnotám z analýz, které prováděla Referenční laboratoře přírodních léčivých zdrojů z Karlových Varů ve dnech 16. 10. 2017 – 10. 11. 2017. Podle tabulky I je koncentrace fluoridů ve všech pramenech nad limitem NMH. Největší koncentrace fluoridů je v prameni Svatopluk.

Tabulka III Hodnoty koncentrací fluoridů v pramenech ze všech odběrů

Datum	Prameny	c (mg l ⁻¹)
13.10. 2018	Cyril a Metoděj	2,71
	Jan	2,52
	Julinka	2,61
	Svatopluk	3,31
11. 2. 2019	Cyril a Metoděj	3,87
	Jan	4,13
	Julinka	4,53
	Svatopluk	4,51
1. 4. 2019	Cyril a Metoděj	4,15
	Jan	4,17
	Julinka	4,82
	Svatopluk	4,99

4.2.2 Stanovení chloridových iontů

Hodnoty naměřených koncentrací chloridových iontů ze tří odběrů jsou uvedeny v tabulce IV. Ve všech pramenech v průběhu roku koncentrace chloridů rostla. Poměrně výrazný nárůst koncentrací je mezi druhou a třetí analýzou, ovšem u pramene Svatopluk jsou výrazné rozdíly koncentrací mezi všemi analýzami. Hodnoty naměřených koncentrací jsou přibližně poloviční ve srovnání s hodnotami z analýz, které prováděla Referenční laboratoř (již dříve zmíněna). Výsledek stanovení chloridů je dále ovlivněn přítomností interferujících bromidových aniontů, které mají koeficient selektivity $K_{YZ} = 10^3$. Podle tabulky I je koncentrace chloridů ve všech pramenech nad limitem MH. Největší koncentrace chloridů je v prameni Svatopluk.

Tabulka IV Hodnoty koncentrací chloridů v pramenech ze všech odběrů

Datum	Prameny	c (mg l ⁻¹)
13. 10. 2018	Cyril a Metoděj	224
	Jan	187
	Julinka	238
	Svatopluk	259
11. 2. 2019	Cyril a Metoděj	225
	Jan	199
	Julinka	251
	Svatopluk	320
1. 4. 2019	Cyril a Metoděj	311
	Jan	209
	Julinka	302
	Svatopluk	381

4.2.3 Stanovení bromidových iontů

Hodnoty naměřených koncentrací bromidových iontů ze tří odběrů jsou uvedeny v tabulce V. Ve všech pramenech mezi druhou a třetí analýzou koncentrace vzrostla. Výrazné rozdíly jsou v koncentracích mezi první a druhou analýzou. Vyšší koncentrace mohou být způsobené chemickými ději, které v roztocích pramenů proběhly během doby mezi odběrem a analýzou. Hodnoty koncentrací jsou nižší (kromě první analýzy) než hodnoty z analýz, které prováděla Referenční laboratoře (již dříve zmíněna). Výsledek stanovení bromidů pomocí ISE je mírně ovlivněn přítomností interferujících chloridových aniontů, které mají koeficient selektivity $K_{YZ} = 3 \cdot 10^{-3}$. Nejvyšší koncentrace bromidů je v prameni Julinka.

Tabulka V Hodnoty koncentrací bromidů v pramenech ze všech odběrů

Datum	Prameny	c (mg l ⁻¹)
13. 10. 2018	Cyril a Metoděj	4,09
	Jan	3,77
	Julinka	4,88
	Svatopluk	4,59
11. 2. 2019	Cyril a Metoděj	1,06
	Jan	1,02
	Julinka	1,56
	Svatopluk	1,23
1. 4. 2019	Cyril a Metoděj	1,46
	Jan	1,59
	Julinka	1,78
	Svatopluk	1,46

4.2.4 Stanovení sulfidových iontů

Hodnoty naměřených koncentrací sulfidových iontů ze dvou odběrů jsou uvedeny v tabulce VI. Sulfidy z prvního odběru nebylo možné stanovit, protože jejich analýza byla prováděna až 17 dní po odběru a tím pádem došlo k veškeré ztrátě sulfanu a sulfidů v pramenech. Z tohoto důvodu byla u druhého a třetího odběru provedena stabilizace sulfidů hydroxid sodným o koncentraci 10 mol l⁻¹, postup uveden v kapitole 3.2. Ve všech pramenech mezi druhou a třetí analýzou koncentrace vzrostla. Výrazné rozdíly jsou v koncentracích mezi první a druhou analýzou. Hodnoty koncentrací v prameni Cyril a Metoděj jsou nižší než hodnoty z analýz, které prováděla Referenční laboratoře (již dříve zmíněna), v prameni Svatoopluk je hodnota koncentrace z druhého měření vyšší a z třetího odběru nižší. Interferující ionty neměli vliv na hodnoty potenciálů, díky stabilizaci hydroxidem. Největší koncentrace sulfidů je v prameni Svatoopluk.

Tabulka VI Hodnoty koncentrací sulfidů v pramenech ze všech odběrů

Datum	Prameny	c (mg l ⁻¹)
11. 2. 2019	Cyril a Metoděj	1,98
	Jan	1,32
	Julinka	1,43
	Svatopluk	3,81
1. 4. 2019	Cyril a Metoděj	0,90
	Jan	0,48
	Julinka	1,14
	Svatopluk	1,44

4.3 Výsledky stanovení z ICP-MS

4.3.1 Semikvantitativní analýza

Semikvantitativní analýzou byly ze tří odběrů stanoveny řádové koncentrace kovů, jejich hodnoty jsou uvedeny v tabulce VI. Naměřené koncentrace sodíku, hořčíku, vápníku, draslíku, stroncia, barya, manganu, rubidia a cesia se v průběhu roku neměnily. Řádové koncentrace u těchto prvků odpovídaly hodnotám z analýz, které prováděla Referenční laboratoř (již dříve zmíněna). Naměřené koncentrace vanadu a antimonu byly řádově 10^{-3} mg l⁻¹ pouze 26. 10. 2018, u druhého a třetího odběru byly naměřené koncentrací pod 10^{-4} mg l⁻¹. U rtuti byly naměřené koncentrace řádově 10^{-3} mg l⁻¹ pouze 2. 4. 2019, u prvního a druhého odběru byly naměřené koncentrací pod 10^{-4} mg l⁻¹. U ostatních kovů kromě molybdenu a železa byly naměřené řádové koncentrace ve dvou analýzách stejné a v jedné analýze se koncentrace lišila o jeden řád. Naměřené koncentrace železa a molybdenu se v průběhu roku měnila. Řádová koncentrace železa v pramenu Jan byla u první analýzy 10^{-2} mg l⁻¹, u dalších dvou o řád vyšší. Řádová koncentrace železa v pramenu Cyril a Metoděj byla u první a třetí analýzy stejná, ovšem u druhého byla o řád nižší. U pramene Svatopluk byla ve všech analýzách koncentrace stejná, u pramene Julinka se koncentrace nejvíce měnila. U první analýzy byla řádová koncentrace 10^{-2} mg l⁻¹, u druhé analýzy o řád nižší a u poslední analýzy byla koncentrace o řád vyšší než u první analýzy. Řádové koncentrace u pramene Svatopluk se v průběhu roku neměnily, u pramene Cyril byla řádová koncentrace u druhé analýzy o řád nižší než u dalších dvou analýz, u pramenů Jan a Julinka byla koncentrace u první analýzy o řád vyšší než u dalších dvou analýz. Řádové koncentrace u železa, manganu a chromu odpovídaly hodnotám z analýz pro prameny Svatopluk a Cyril a Metoděj (již dříve zmíněna), ostatní naměřené koncentrace byly vyšší než v analýze pro prameny Svatopluk a Cyril a Metoděj (již dříve zmíněna).

Tabulka VI Zastoupení kovů v pramenech podle řádových koncentrací

Datum	c (mg l ⁻¹)	prameny			
		Cyrila a Metoděj	Jan	Julinka	Svatopluk
26. 10. 2018	10 ²	Na			
	10 ¹	Ca, Mg, K		Ca, Mg, K, Sr	Ca, Mg, K
	10 ⁰	Sr, B		B	Sr, B
	10 ⁻¹	Ba			
	10 ⁻²	Mo, Rb, Mn, Fe			Mo, Rb, Mn
	10 ⁻³	Cs, Cu, Sb	Cs, Cu, Sb	Cs, Cu, Sb, V	Cs, Cu, Fe, Sb, Pb, V
	10 ⁻⁴	Pb, V		Pb	-
12. 2. 2019	10 ²	Na			
	10 ¹	Ca, Mg, K, B			
	10 ⁰	Sr			
	10 ⁻¹	Ba	Ba, Fe	Ba	
	10 ⁻²	Mn, Rb			Mn, Rb, Mo
	10 ⁻³	Fe, Mo, Cs, Cu	Mo, Cs, Cu	Fe, Mo, Cs, Cu	Fe, Cs, Cu
	10 ⁻⁴	Cr, Pb			
2. 4. 2019	10 ²	Na			
	10 ¹	Ca, Mg, K	Ca, Mg, K, B	Ca, Mg, K	Ca, Mg, K, B
	10 ⁰	B, Sr	Sr	B, Sr	Sr
	10 ⁻¹	Ba	Ba, Fe	Ba, Fe	Ba
	10 ⁻²	Fe, Mo, Mn, Rb	Mn, Rb	Mn, Rb	Mn, Rb, Mo
	10 ⁻³	Pb, Cs, Hg	Mo, Pb, Cu, Cs, Hg	Mo, Pb, Cs	Fe, Cs, Cr, Pb, Cu, Hg
	10 ⁻⁴	Cu, Cr	Cr	Hg, Cr, Cu	-

4.3.2 Stanovení kalibrační křivkou

V den stanovení byly připravovány kalibrační roztoky pro stanovení všech kovů postupy uvedenými v kapitole 3.5.3. V tabulce VII jsou uvedeny naměřené koncentrace stanovení Mn ze dvou odběrů, stanovené koncentrace ostatních kovů byla pod $1 \mu\text{g l}^{-1}$, tedy pod předpokládanou mezí stanovitelnosti. Naměřené koncentrace manganu jsou v obou analýzách téměř stejné. Hodnoty koncentrací z pramenů Svatopluk a Cyril a Metoděj odpovídají hodnotám z analýz, kterou prováděla Referenční laboratoře (již dříve zmíněna), což ukazuje na stálost koncentrací manganu, nemění se v průběhu roku ani let. Podle tabulky I je koncentrace manganu ve všech pramenech kromě Jana pod limitem MH, stanoveným v pitné vodě.

Tabulka VII *Naměřené koncentrace manganu ve jednotlivých pramenech*

Datum	15. 2. 2019	2. 4. 2019
Prameny	c (mg l^{-1})	c (mg l^{-1})
Cyrl a Metoděj	0,025	0,027
Jan	0,061	0,062
Julinka	0,033	0,032
Svatopluk	0,014	0,013

V tabulce VIII jsou uvedeny naměřené koncentrace stanovení Na, K a Fe z posledního odběru. V průběhu vyhodnocování výsledků z prvních dvou měření byla zjištěna vysoká koncentrace sodíku a draslíku v pramenech a také železa hlavně v pramenu Jan, proto byla připraveny kalibrační roztoky pro stanovení těchto kovů v posledním měření, postupy uvedené v kapitole 3.5.3. Hodnoty koncentrací sodíku a draslíku z pramenů Cyril a Metoděj a Svatopluk odpovídají hodnotám z analýzy, kterou prováděla Referenční laboratoře (již dříve zmíněna), což ukazuje na stálost koncentrací sodíku a draslíku, v průběhu roku se nemění. Naměřená koncentrace železa v pramenu Cyril a Metoděj byla o něco vyšší než hodnota z analýzy, kterou prováděla Referenční laboratoře (již dříve zmíněna) naopak naměřená koncentrace železa v prameni Svatopluk byla srovnatelná s hodnotami z analýzy, kterou prováděla Referenční laboratoře (již dříve zmíněna). Podle tabulky I je koncentrace železa ve všech pramenech kromě Jana pod limitem MH, stanoveným v pitné vodě, naopak koncentrace sodíku je výrazně nad limitem

MH, což je v minerálních vodách běžné. Nejvíce alkalický je pramen Svatopluk a nejbohatší na železo je naopak Jan.

Tabulka VIII *Naměřené koncentrace sodíku, draslíku a železa v jednotlivých pramenech*

Prameny	c(Na) (mg l⁻¹)	c(K) (mg l⁻¹)	c(Fe) (mg l⁻¹)
Cyril a Metoděj	313	10,9	0,049
Jan	328	11,0	0,269
Julinka	363	12,8	0,008
Svatopluk	379	12,5	< 0,001

5 Závěr

Tato práce byla zaměřená na zjištění řádových koncentrací vybraných kationtů a vyhodnocení změny složení během roku. Také měly být stanoveny koncentrace aniontů Cl^- , Br^- , F^- a S^{2-} aniontů a sledována jejich možná změna během roku.

Koncentrace sodíku, hořčíku, vápníku, draslíku, stroncia, barya, manganu, rubidia a cesia se v průběhu roku významně neměnily, a vzhledem k tomu, že jsou srovnatelné s výsledky z Referenční laboratoře z roku 2017, lze usoudit, že jejich koncentrace jsou stále i několik let. U ostatních kovů se řádově odlišovala koncentrace u jednoho ze tří odběrů. Jedině u železa a molybdenu byly rozdílné koncentrace během roku i mezi prameny samotnými. Koncentrace sodíku byla nad limit stanovený pro pitnou vodu, což odpovídá názvu pramenů, které patří mezi alkalicko-sirnaté. U pramene Jan byla výrazně vyšší koncentrace železa než u ostatních pramenů, kde byla koncentrace poměrně nízká.

Koncentrace všech aniontů se během roku měnila. Koncentrace fluoridů a chloridů rostla, u sulfidů klesla a u bromidů nejdříve klesla a poté stoupla. Hladiny fluoridů a chloridů překročily limity NMH a MH dané pro pitnou vodu.

Celkově byly prameny středně mineralizované s výrazným zápachem po sirovodíku, mírně alkalické (pH přibližně 7,7 – 7,8) s vyšší koncentrací fluoridů, chloridů, a sodíku.

Literatura řadí prameny v Lázních Skalka mezi středně mineralizované a sirné. Balneologicky cenné složky jsou sirovodík (koncentrace okolo 2 mg l^{-1}), kalcit a amoniak (asi 2 mg l^{-1}), který pramenům dodává charakteristickou vůni. Sirné přírodní minerální vody mají ve stručnosti následující klinické účinky. Síra příznivě ovlivňuje revmatologické procesy v těle, její vstřebávání ovlivňuje funkci kůže, podkoží a sliznic respiračního traktu. To je možným důvodem, proč se minerální prameny ve Skalce používají převážně v zevní balneologii. Sirovodík kontaktem na cévy kůže a podkoží působí vasodilatačně s klinickými důsledky jako je pokles tlaku krve a pozitivní ovlivnění CNS. [27, 46]

6 Použitá literatura

1. V. Křížek, *Obrazy z dějin lázeňství*, Libri, Praha 2002.
2. R. Květ, *Minerální vody České republiky: vznik, historie a současný stav*, Akcent, Třebíč 2011.
3. V. Kollmann, P. Zatloukal, *Moravské lázně v proměnách dvou staletí*, Krajské vlastivědné muzeum, Olomouc 1987.
4. Zákon č. 164/2001 Sb. ze dne 13. dubna 2001 o přírodních léčivých zdrojích, zdrojích přírodních minerálních vod, přírodních léčebných lázních a lázeňských místech a o změně některých souvisejících zákonů. (lázenský zákon) In: *Sbírka zákonů České republiky*. 18. 5. 2001, částka 64, Dostupný také z <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-164>.
5. Vyhláška č. 423/2001 Sb. ze dne 1. ledna 2002 o zdrojích a lázních. In: *Sbírka zákonů*. 6. 12. 2001, částka 159, Dostupný také z <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-423>.
6. Vyhláška č. 252/2004 Sb. ze dne 22. dubna 2004 stanovuje hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody In: *Sbírka zákonů*. 30. 4. 2004, částka 82, Dostupný také z <https://zakonyprolidi.cz/cs/2004-252>.
7. M. Horáková, *Analytika vody* Vyd. 2. dotisk., Vysoká škola chemicko- technologická v Praze, Praha 2012.
8. M. Mrkva, V. Mayer, *Vlastnosti a analýza vod*, Vysoká škola báňská v Ostravě, Ostrava 1981.
9. P. Pitter, *Hydrochemie 4.*, aktualiz. vyd., Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2009.
10. L. Clescerl, A. Eaton, A. Greenberg, ed., *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 22th ed., American Public Health Association, Washington DC 1998.
11. L. Špišák, Z. Rušavý, *Klinická balneologie*, Karolinum, Praha 2010.
12. L. Janotková, *Léčivá síla vody*, Diplomová práce, Univerzita Palackého, Olomouc 2012.
13. A. Fraioli, et al., *Water, mineral waters and health*, *Clin. Nutr.* 25 (2006) 377– 385.
14. M. Potužák, *Minerální vody ve výživě a terapii*, *Prakt. lékáren.* 7 (2011) 242–244.

15. Zdravotní význam sodíku ve vodách.
Dostupné z <http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/voda/pdf/sodik.pdf>, staženo 30. prosince 2018.
16. F. J. He, G. A. MacGregor, Beneficial effects of potassium on human health, *Physiol. Plant.* 133 (2008) 725–735.
17. J. Petr, Sirovodík, životně důležitý plyn s krajně špatnou pověstí, *Vesmír.* 89 (2010) 329–332.
18. <https://www.obceskalka.cz/informace-o-obci/historie/>, staženo 18. prosince 2018.
19. M. Janoška, Lázně na Hané, *Hanácký rok.* 3 (2011).
20. M. Šálková, *KRONIKA LÁZNÍ SKALKA 1928 AŽ 2003 POSLEDNÍ VERZE*. sepsána v roce 2012, vytištěna ve dvou vyhotoveních, jedno vyhotovení je uloženo v lázních Skalka a druhé na obecním úřadě ve Skalce, také ve formátu pdf, nepublikovaná práce.
21. <https://www.lazneskalka.cz/historie-lazni-skalka/>, staženo 17. prosince 2018.
22. Miniaturní lázně ve Skalce na Prostějovsku léčí vysoký tlak, průdušky i žaludek. <https://regiony.rozhlas.cz/miniaturni-lazne-ve-skalce-na-prostejovsku-leci-vysoky-tlak-prudusky-i-zaludek-7442654>, staženo 16. prosince 2018.
23. <https://www.lazneskalka.cz/lecebne-procedury/zabaly/>, staženo 15. ledna 2019.
24. <https://www.lazneskalka.cz/lecebne-procedury/masaze/>, staženo 15. ledna 2019.
25. <https://www.lazneskalka.cz/lecebne-procedury/koupele/>, staženo 15. ledna 2019.
26. <https://www.lazneskalka.cz/priroda-na-dosah/lazensky-park/>, staženo 15. ledna 2019.
27. D. Havlín Nováková, *MINERÁLNÍ VODY ČESKÉ REPUBLIKY*
https://is.muni.cz/el/1431/podzim2008/G9981/um/Mineralni_vody_v_CR.pdf, staženo 16. leden 2019.
28. https://www.idnes.cz/olomouc/zpravy/skalka-u-prostejova-lazne-prameny-dalsi-vrty-snizeni-vydatnosti-ohrozeni.A180319_390271_olomouc-zpravy_stk, staženo 15. ledna 2019.
29. M. Hoenig, A. M. de Kersabiec, Jak zajistit kvalitu výsledků v elektortermické atomové absorpční spektrometrii?, *Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Brno* 1995.

30. Porovnání metod atomové spektrometrie

<http://ach.upol.cz/user-files/intranet/02-apas-porovnani-metod-1505758225.pdf>, staženo 21. dubna 2019.

31. http://vyuka.z-moravec.net/download/download/__chemie/2-01instrumentalka.pdf, staženo 21. dubna 2019.

32. S. M. Rosolina, J. Q. Chambers, C. W. Lee, Z. Xue, Direct determination of cadmium and lead in pharmaceutical ingredients using anodic stripping voltammetry in aqueous and DMSO/water solutions, *Anal. Chim. Acta.* 893 (2015) 25-33.

33. G. A. Crespo, Recent Advances in Ion-selective membrane electrodes for in situ, *Electrochim. Acta.* 245 (2017) 1023–1034.

34. V. Hejsková, UV/VIS spektrofotometrie a možnosti jejího využití v rámci vzdělávání učitelů chemie, Diplomová práce, Univerzita Karlova, Praha 2016.

35. <http://www.ach.upol.cz/user-files/files/acc-manganometrie.pdf>, staženo 10. března 2019.

36. Iontově selektivní elektrody (ISE).

http://test.pasco.cz/sites/default/files/_pasco_elektrody-v01_r1-0_a4.pdf, staženo 25. leden 2019.

37. K. Štulík, J. Koryta, Iontově-selektivní elektrody, Academia, Praha 1984.

38. <http://www.monokrystaly.cz/cs/moznosti-pouziti-ise-a-ph-elektrod.html>, staženo 25. ledna 2019.

39. <http://www.monokrystaly.cz/cs/elektrody-s-tuhou-membranou.html>, staženo 25. ledna 2019.

40. <http://www.monokrystaly.cz/cs/iontove-selektivni-elektrody.html>, staženo 25. ledna 2019.

41. V. Otruba, ed. Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem: sborník přednášek 2015, Brno, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, 2015. 288 stran.

42. M. Mihaljevič, L. Strnad, O. Šebek, Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii, *Chem. Listy.* 98 (2004) 123 – 130.

43. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

- http://old.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_ICP-MS_2010.pdf, staženo 27. ledna 2019.
44. D. Friedecký, K. Lemr, Úvod do hmotnostní spektrometrie, *Klin. Biochem. Metab.* 20 (2012) 152–157.
45. http://www.muji-web.cz/MC230P75/files/05_MC230P75_2016.pdf, staženo 27. března 2019.
46. D. Jandová, *Balneologie*, Grada Publishing, a.s., Praha 2009.

7 Seznam použitých zkratk

AAS	atomová absorpční spektrometrie
CDTA	1,2-cyklohexylendiamintetraoctová kyselina
CNS	centrální nervová soustava
ET-AAS	elektrotermická atomová absorpční spektrometrie
EMS	elektromotorická síla
F-AAS	plamenová atomová absorpční spektrometrie
IC	iontová chromatografie
ICP	indukčně vázané plazma
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP- OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ISE	iontově selektivní elektroda
TISAB	total ionic strength adjustment buffer

8 Přílohy - Fotodokumentace

Příloha I Prameny Jan a Julinka



Příloha II *Prameny Cyril a Metoděj*



Příloha III *Pramen Svatopluk*

