



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

APLIKACE VOLTAMETRIE PRO SIMULTÁNNÍ STANOVENÍ VYBRANÝCH MIKROELEMENTŮ

APPLICATION OF VOLTAMMETRY FOR SIMULTANEOUS DETERMINATION OF SELECTED
MICROELEMENTS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

David Brušík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1558/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií
Student: **David Brušík**
Studijní program: Chemie a technologie potravin
Studijní obor: Potravinářská chemie
Vedoucí práce: **Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Aplikace voltametrie pro simultánní stanovení vybraných mikroelementů

Zadání bakalářské práce:

1. Literární rešerše na téma vlastností, důležitosti či toxicity mikroelementů v potravě.
2. Shrnutí analytických metod využitelných pro stanovení vybraných mikroelementů.
3. Optimalizace voltametrické metody pro stanovení vybraných mikroelementů a její aplikace.
4. Přehledné zpracování a zhodnocení získaných výsledků.

Termín odevzdání bakalářské práce: 31.7.2020:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

David Brušík
student(ka)

Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na optimalizaci podmínek pro voltametrické stanovení vybraných mikroelementů, a to konkrétně zinku, mědi, kadmia a olova. V teoretické části jsou popsány jednotlivé vlastnosti zvolených prvků a jejich toxicita, výskyt či důležité hodnoty koncentrací. Dále jsou shrnuty možné metody vhodné pro stanovení těchto mikroelementů a detailně popsána voltametrická analýza. Experimentální část se zabývá optimalizací podmínek rozpouštěcí voltametrie, popisem použité metody a analýzou vybraných reálných vzorků.

KLÍČOVÁ SLOVA

Zinek, měď, kadmium, olovo, polarografie, voltametrie, rtuťové elektrody, pulzní metody.

ABSTRACT

This bachelor thesis concentrates on the optimization of conditions for voltammetric determination of selected microelements, specifically zinc, copper, cadmium and lead. The theoretical part describes the individual properties of selected elements and their toxicity, occurrence and important figures of concentration. The practicable methods suitable for the determination of these microelements are summarized and the voltammetric analysis is described in depth. The experimental section deals with the optimization of dissolution voltammetry conditions, the description of the method used and the analysis of selected real samples.

KEY WORDS

Zinc, copper, cadmium, lead, polarography, voltammetry, mercury electrodes, pulse methods.

BRUŠTÍK, David. *Aplikace voltametrie pro simultánní stanovení vybraných mikroelementů*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124487>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie potravin a biotechnologií. Vedoucí práce Veronika Řezáčová.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych tímto poděkoval vedoucí své bakalářské práce Ing. Veronice Řezáčové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, ochotu, strávený čas a veškerou pomoc spojenou s tvorbou bakalářské práce.

OBSAH

| | | |
|---------|---|----|
| 1 | ÚVOD | 7 |
| 2 | Teoretická část | 8 |
| 2.1 | Mikroelementy v potravinách..... | 8 |
| 2.1.1 | Charakterizace | 8 |
| 2.1.2 | Rozdělení..... | 8 |
| 2.1.2.1 | Esenciální prvky..... | 8 |
| 2.1.2.2 | Toxické prvky | 9 |
| 2.1.2.3 | Neesenciální prvky..... | 9 |
| 2.2 | Charakteristika vybraných mikroelementů..... | 10 |
| 2.2.1 | Měď | 10 |
| 2.2.1.1 | Popis a vlastnosti..... | 10 |
| 2.2.1.2 | Toxicita, výskyt, koncentrace | 10 |
| 2.2.2 | Zinek..... | 10 |
| 2.2.2.1 | Popis a vlastnosti..... | 10 |
| 2.2.2.2 | Toxicita, výskyt, koncentrace | 10 |
| 2.2.3 | Kadmium..... | 11 |
| 2.2.3.1 | Vlastnosti a popis | 11 |
| 2.2.3.2 | Toxicita, výskyt, koncentrace | 11 |
| 2.2.4 | Olovo | 12 |
| 2.2.4.1 | Popis a vlastnosti..... | 12 |
| 2.2.4.2 | Toxicita, výskyt, koncentrace | 12 |
| 2.3 | Metody stanovení mikroelementů | 14 |
| 2.3.1 | Atomová absorpční spektrometrie (AAS)..... | 14 |
| 2.3.2 | Atomová emisní spektrometrie (AES) | 14 |
| 2.4 | Voltametrie | 15 |
| 2.4.1 | Polarizace elektrody | 16 |
| 2.4.2 | Děje na polarizovatelné elektrodě | 16 |
| 2.4.3 | Polarizační křivka I-E..... | 17 |
| 2.4.4 | Voltametrická cela..... | 18 |
| 2.4.4.1 | Pracovní elektrody | 19 |
| 2.4.4.2 | Referentní elektrody..... | 20 |
| 2.4.4.3 | Pomocné elektrody..... | 20 |
| 2.4.4.4 | Analyzované roztoky | 20 |
| 2.4.5 | Normální pulzní voltametrie | 21 |
| 2.4.6 | Diferenční pulzní polarografie a voltametrie | 21 |
| 2.4.7 | Rozpouštěcí voltametrie | 22 |
| 2.5 | Využití voltametrických metod pro stanovení prvků v potravinách | 24 |
| 2.6 | Zpracování výsledků..... | 25 |
| 2.6.1 | Mez detekce..... | 25 |
| 2.6.2 | Mez stanovitelnosti | 25 |

| | | |
|---------|---|----|
| 2.6.3 | Vyhodnocení výsledků | 26 |
| 3 | Experimentální část | 27 |
| 3.1 | Chemikálie | 27 |
| 3.1.1 | Standardy | 27 |
| 3.1.2 | Elektrolyt | 27 |
| 3.1.3 | Pufry | 27 |
| 3.1.4 | Další použité chemikálie | 27 |
| 3.2 | Vzorky | 27 |
| 3.3 | Přístroje | 27 |
| 3.4 | Mikrovlnný rozklad | 29 |
| 3.5 | Vliv pufru na stanovení | 29 |
| 3.6 | Kalibrace | 29 |
| 4 | Výsledky a diskuze | 30 |
| 4.1 | Výsledky vlivu pufru na stanovení | 30 |
| 4.2 | Vyhodnocení kalibračních závislostí a limitů metody stanovení | 31 |
| 4.3 | Analýza reálných vzorků | 34 |
| 4.3.1 | Vzorky vody | 34 |
| 4.3.2 | Nealkoholické nápoje | 34 |
| 4.3.3 | Alkoholické nápoje | 36 |
| 4.3.3.1 | Ovocné destiláty | 36 |
| 4.3.3.2 | Vzorky vína | 36 |
| 4.3.4 | Čaje | 36 |
| 4.3.5 | Produkty z obilovin | 37 |
| 5 | Závěr | 38 |
| 6 | Seznam použitých zdrojů | 39 |
| 7 | Seznam použitých zkratek | 43 |

1 ÚVOD

Kadmium, měď, olovo a zinek jsou prvky řadící se mezi mikroelementy. Měď a zinek patří mezi prvky esenciální a v organismu zastávají biochemické funkce. Měď se podílí na funkci mnoha enzymů např. *cytochrom c oxidázy*, zinek zase na regulaci genové exprese a současně je důležitý pro imunitní systém. V potravním řetězci je měď významně zastoupena v měkkýších, ořechách, játrech, ledvinách či luštěninách; zinek je typicky v hovězím mase, vepřovém mase, mořských plodech a otrubách. Nadměrný příjem mědi může způsobovat bolest svalů a nevolnost, v případě nadbytku zinku dochází k nedostatečnému vstřebávání mědi v organismu.

Kadmium a olovo patří mezi prvky toxické a již v malých koncentracích mají pro organismus nepříznivý vliv. V potravním řetězci se kadmium může nacházet převážně v obilovinách, ovoci a zelenině, mase, rybách, játrech, ledvinách, korýších, měkkýších, či v hlavonožcích, olovo je obsaženo v bramborách, vínu, rybách a v mase. Kadmium se vyznačuje tetragenními a karcinogenními účinky, olovo způsobuje poškození nervového a kardiovaskulárního systému.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Mikroelementy v potravinách

2.1.1 Charakterizace

Mikroelementy, označovány také jako stopové prvky, lze zařadit mezi minerální látky, které jsou v potravinách zastoupeny ve velmi nízkých koncentracích, konkrétně desítky mg/kg a méně. I přes nízké koncentrace jsou pro lidský organismus v řadě případů nepostradatelné. Mezi mikroelementy sledované v potravinářství patří arsen, bor, cín, fluor, hliník, chrom, jod, kadmium, kobalt, mangan, měď, molybden, nikl, olovo, rtuť, selen, zinek a železo [1].

2.1.2 Rozdělení

Minerální látky, a tedy i mikroelementy, lze dle fyziologického významu rozdělit na 3 skupiny prvků.

2.1.2.1 Esenciální prvky

Esenciální prvky jsou pro organismus nezbytné. Musjí být přijímány v potravě v požadovaném množství. Tyto prvky vykonávají v organismu různé biochemické funkce, jako je stavba biologických struktur, katalytické funkce, ochranné funkce, regulační funkce aj. Mezi zástupce esenciálních prvků patří řada mikroelementů, jejichž přehled a biochemickou funkci uvádí tabulka 1 [1] [2].

Tabulka 1: Biochemické funkce jednotlivých mikroelementů [3]

| Mikroelementy | Biochemická funkce |
|---------------|--|
| Arsen | podílí se na metabolismu methioninu |
| Chrom | zesiluje účinek inzulínu, má vliv na metabolismus glukosy |
| Fluor | ochranná funkce pro kostru a sklovinu |
| Jod | součást hormonů štítné žlázy T4 a T3 |
| Kobalt | nedílná součást vitamínu B ₁₂ |
| Křemík | složka glykosaminoglykanových komplexů v pojivové tkáni, význam při tvorbě chrupavky |
| Mangan | složka a aktivátor řady enzymů, zejména glykosyltransferázy |
| Měď | podílí se na funkci několika enzymů, včetně cytochrom c oxidázy a superoxidodismutázy |
| Molybden | složka enzymů - oxidoreduktáz (např. xantinoxidáza) |
| Nikl | kofaktor pro některé enzymy (např. ureáza), význam v metabolismu folátů |
| Selen | složka selenocysteinu, začleněn do proteinů, součástí glutathionperoxidázy, jodtyronindeiodinázy, thioredoxinreduktázy |
| Vanad | regulační účinek |
| Zinek | složka více než 300 metaloenzymů, podílí se na regulaci genové exprese, důležitý pro imunitní systém |
| Železo | přítomné v hemu, enzimech |

2.1.2.2 Toxické prvky

Toxické prvky jsou charakteristické svými toxickými účinky ve své elementární formě či ve formě svých sloučenin. Tyto prvky jsou toxické zejména tím, že interagují s molekulou enzymu, a tím inhibují metabolicky významné enzymy.

Mezi zástupce toxických prvků se řadí olovo, kadmium, rtuť a arsen [1] [2].

2.1.2.3 Neesenciální prvky

Patří sem prvky fyziologicky indiferentní. Jedná se tedy o prvky, které se nevyznačují žádnou biologickou funkcí a u kterých nebyla prokázána významná toxicita.

Do této skupiny se řadí ostatní chemické prvky, které jsou v potravinách obvykle v minimálním množství (lithium, rubidium, cesium, titan, zlato, cín, bismut, telur, brom). Neesenciální prvky se obvykle vyskytují vedle prvků esenciálních [1] [2].

Souhrnné informace o výskytu mikroelementů v potravinách a jejich vybrané toxické příznaky při nadměrném příjmu jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Výskyt mikroelementů v potravinách a jejich vybrané toxické příznaky [1] [3]

| Prvek | Zdroj v potravním řetězci | Toxické příznaky |
|--------------|--|---|
| Arsen | mléčné výrobky, maso, ryby, obiloviny | anorganický arsen je známý karcinogen |
| Chrom | maso, obiloviny, ryby, pivo, kvasnice | selhání ledvin |
| Cín | uložené potraviny v konzervách | gastrointestinální potíže |
| Fluor | voda, mořské plody, čaj | vředy, nevolnost, zvracení, fluoróza |
| Jod | měkkýši, mořské řasy, některé typy ryb | poškození funkce štítné žlázy |
| Kadmium | obiloviny, ovoce a zelenina, maso, ryby, játra, ledviny, korýši, měkkýši, hlavonožci | tetratogenní a karcinogenní účinky |
| Kobalt | ryby, ořechy, listová zelenina, obiloviny | kardiomyopatie |
| Křemík | rostlinné potraviny | úbytek antioxidantních enzymů |
| Mangan | ořechy, ovoce, zelená zelenina, čaj, otruby | poškození ledvin a jater, neurotoxicita |
| Měď | měkkýši, ořechy, játra, ledviny, luštěniny | bolest svalů, nevolnost |
| Molybden | ořechy, luštěniny | gastrointestinální potíže, anémie, zvýšení množství kyseliny močové |
| Nikl | ořechy, luštěniny, čokoláda, obiloviny | snížený přírůstek tělesné hmotnosti |
| Olovo | brambory, víno, ryby, maso | poškození nervového a kardiovaskulárního systému |
| Rtuť | ryby, měkkýši, ovoce, zelenina, houby | poškození ledvin a mozku |
| Selen | hovězí maso, hnědá rýže, brazilské ořechy | ztráta vlasů, únava, nevolnost |
| Vanad | měkkýši, petržel, houby | renální léze, gastrointestinální potíže |
| Zinek | hovězí maso, vepřové maso, mořské plody, otruby | snížený stav mědi |
| Železo | hovězí maso, ryby, ústřice, vaječné žloutky | gastrointestinální potíže |

2.2 Charakteristika vybraných mikroelementů

2.2.1 Měď

2.2.1.1 Popis a vlastnosti

Měď (chemická značka Cu) má elektronovou konfiguraci [Ar] 3d¹⁰4s¹, protonové číslo 29 a typické oxidační stavy I, II. V periodické soustavě prvků se nachází ve 4. periodě a I.B skupině. Měď je načervenalý měkký kov, který se vyznačuje dobrou tažností a kujností. Jedná se o výborný vodič elektřiny a tepla. I proto má své využití při výrobě kotlů, trubek, radiátorů a v elektrotechnice. Mezi významné slitiny mědi patří bronz (slitina mědi a cínu), mosaz (slitina mědi a zinku), konstantan (slitina mědi a niklu) aj.

Obsah mědi v zemské kůře je 66 mg/kg. Vyskytuje se převážně ve sloučeninách se sírou (CuS - kovelin, Cu₂S – chalkosin, CuFeS₂ – chalkopyrit) nebo ve formě oxidů a hydroxidů – uhličitanů (Cu₂O – kuprit, CuCO₃ - malachit, 2CuCO₃ · Cu(OH)₂ – azurit) [4] [9] [11] [12].

2.2.1.2 Toxicita, výskyt, koncentrace

Měď patří mezi esenciální prvky a je pro lidský organismus ve stopových množstvích nezbytným elementem. Doporučené denní dávky mědi jsou 0,4-0,7 mg pro děti do 1 roku, 0,7-2,0 mg pro děti od 1 roku do 10 let, 1,5-2,5 mg pro adolescenty a 1,5-3,0 mg pro dospělé jedince. Nedostatek mědi je u člověka velmi vzácný. Deficit se může projevovat zvýšenou hladinou cholesterolu v krvi a změnami srdečního rytmu.

Měď se absorbuje v duodenální části trávicího ústrojí, kdy absorpce je homeostaticky regulována. K projevům toxicity proto dochází až při vysokém příjmu měďnatých sloučenin. U člověka se za smrtelnou dávku pokládá 10 g měďnatých solí. Průměrná koncentrace mědi v játrech člověka je 15 mg/kg, ledvinách 2,1 mg/kg, svalstvu 0,7 mg/kg, mozku 5,6 mg/kg a plicích 2,2 mg/kg. V krvi je měď obsažena převážně v krevní plazmě (95%) vázána na plazmatický protein ceruloplazmin. Vylučování mědi probíhá především stolicí, močí a část je vyloučena žlučí [1] [13].

2.2.2 Zinek

2.2.2.1 Popis a vlastnosti

Zinek (chemická značka Zn) má elektronovou konfiguraci [Ar] 3d¹⁰4s², protonové číslo 30 a typické oxidační číslo II. V periodické soustavě prvků se nachází ve 4. periodě a IV.B skupině. Jedná se o modrobílý lesklý kov, který se na vlhkém vzduchu pokrývá vrstvou oxidu, ale současně se průběh další reakce zastavuje. Za laboratorní teploty je zinek velmi křehký, při 100-150 °C je tažný a je možné jej válcovat na plech a natahovat v drát. Při teplotě větší než 200 °C lze zinek rozetřít v prášek. Dále je snadno tavitelný a těkající [4] [6].

Zinek tvoří slitinu s mědí (mosaz), která byla vytvořena již před 3500 lety. Zinek byl vyroben ve 13. století v Indii redukcí oxidu zinečnatého dřevěným uhlím při teplotě 1000 °C a kondenzací zinkových par při nepřístupu vzduchu.

V zemské kůře se vyskytuje 76 mg/kg zinku. Obvykle se zinek nachází spolu s olovem a stříbrem. Mezi typické minerály patří sfalerit (ZnS), zinkit (ZnO) a smithsonit (ZnCO₃) [4] [6].

2.2.2.2 Toxicita, výskyt, koncentrace

Zinek je mikrobiogenní esenciální prvek, jehož potřebná denní dávka pro člověka je 25 mg/den. V lidském těle se nachází asi 1,4-3,0 g zinku, a to ve svalové hmotě, kostech, kůži, vlasech, nehtech, oční tkáni, játrech, ledvinách, slezině a v mužských pohlavních orgánech. V krvi se nachází 6-7 mg/dm³ zinku. Nedostatek zinku v těle se projevuje

zpomalením růstu či onemocněním kůže. Možnou příčinou nedostatku zinku v lidském těle je vázání zinku v rostlinné potravě jako nerozpustný a neabsorbovatelný fylát (inositolhexafosfát).

Zinek je aktivátorem enzymů nebo je jejich součástí (např. alkoholdehydrogenáza, karbonátanhydraza), také je součástí zásobní formy insulinu v pankreatu. Ionty Zn^{2+} jsou také využívány pro transkripci DNA do mRNA. Pro člověka se považuje koncentrace zinku ve vodě 30 mg/dm^3 za prahovou hranici toxicity. Toxické jsou páry kovového zinku při svařování [1] [8] [44].

2.2.3 Kadmium

2.2.3.1 Vlastnosti a popis

Kadmium (chemická značka Cd) má elektronovou konfiguraci $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^2$. V periodické tabulce se nachází v 5. periodě a II.B skupině, také mu náleží protonové číslo 48. Název vznikl z původního názvu minerálu smithsonitu (*kadmeia*), ze kterého bylo kadmium poprvé izolováno. Jedná se o bílý a lesklý kov, který na vlhkém vzduchu podléhá povrchové oxidaci, která neprochází do hloubky materiálu. Kadmium je poměrně měkký neušlechtilý kov a lze z něj nožem odkrajovat třísky. Za laboratorní teploty je také křehké. Pro kadmium je typická tažnost, je možné jej válcovat na plech a táhnout v drát. Obsah kadmia v zemské kůře je 16 mg/kg . Mezi vyskytující se minerály patří např. greenockit (CdS) [4] [6] [9] [11].

2.2.3.2 Toxicita, výskyt, koncentrace

Kadmium je vysoce toxický kov, způsobuje inhibici mnoha enzymů, protože se váže na sulfanylové skupiny místo biogenních prvků jako železo, zinek, měď. Kadmium vstupuje do lidského těla jak trávicím ústrojím, tak i plicemi. Tolerovatelný denní příjem kadmia je v rozmezí $67\text{--}83 \text{ } \mu\text{g}$ při tělesné hmotnosti 70 kg . U kuřáků je podíl inhalační expozice srovnatelný s příjmem tohoto prvku potravou (obsah kadmia v tabáku je $1\text{--}2 \text{ mg/kg}$). Cesta vstupu do organismu je pro toxicitu kadmia v kovové formě či ve formě kademnatých solí rozhodující. Kadmium i kademnatý ion má silný emetický účinek, takže po požití je většina vyzvracena a absorbuje se jen malá část. Proto se také údaje o smrtelné dávce kadmia udávají v širokém rozmezí (od $0,3$ do $8,9 \text{ g}$). Inhalace prachu je ovšem daleko nebezpečnější, smrtelná dávka pro člověka je udávána na $40\text{--}50 \text{ mg/m}^3$ po dobu jedné hodiny nebo asi 9 mg/m^3 po dobu pěti hodin. Příznaky otravy jsou dráždění dýchacích cest, kovová pachuť v ústech, svíravý pocit v hrdle, kašel, později příznaky podobné chřipce, dále lapání po dechu, píchání pod žebry, edém plic a smrt zástavou dechu. Otrava kadmiiem způsobuje dlouhodobé poškození jater, ledvin a reprodukčních orgánů. Z chronických účinků jsou nejvýznamnější karcinogenita (plíce, prostata), poškození reprodukčních orgánů (neplodnost), poškození jater, plic a kostí. Kadmium se nejvíce kumuluje v ledvinách (u dospělého člověka $4\text{--}10 \text{ mg/kg}$), normální koncentrace v ledvinové kůře člověka je $10\text{--}30 \text{ mg/kg}$. Pokud koncentrace kadmia v ledvinové kůře nepřesáhne 100 mg/kg , je možné zabránit akutnímu poškození tvorbou metalothioneinu. Dále se kadmium kumuluje v játrech (běžné množství $2\text{--}4 \text{ mg}$), při koncentraci do 30 mg/kg vazba kadmia na jaterní metalothionein zabrání poškození jater.

Zdrojem kadmia a znečištění životního prostředí jsou kovohutě vyrábějící tento kov, neboť kadmium je jeden z nejlepších pasivačních prostředků v metalurgii. Do atmosféry se kadmium dostává také spalováním nekvalitního uhlí a olejů nebo kouřením [1] [8] [10].

2.2.4 Olovo

2.2.4.1 Popis a vlastnosti

Olovo (chemická značka Pb) má elektronovou konfiguraci $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ a protonové číslo 82. V periodické tabulce mu přísluší 6. perioda a IV.A skupina. Patří k historicky nejznámějším kovům, prokazatelně jej znali již staří Egypťané. Jedná se o nejrozšířenější těžký kov. V zemské kůře má zastoupení 13 mg/kg. Vyskytuje se v rudě zvané galenit (PbS), kdy jeho zvětváním vznikají minerály anglesit (PbSO_4) a cerusit (PbCO_3) [4] [5].

2.2.4.2 Toxicita, výskyt, koncentrace

Olovo je známý toxický prvek. Do těla dostává jak kůží, tak jej absorbují i plíce. Dříve bylo olovo používáno především jako antidetonační přísada do benzínu ve formě tetraethylolova. Při polížení benzínem bylo doporučováno omytí vodou a mýdlem.

Z důvodu zjištění toxicity olova bylo zahájeno snižování jeho množství v benzínu z původních $1,4 \text{ g/dm}^3$ na $0,3 \text{ g/dm}^3$. V České republice byl zákaz prodeje olovnatých benzínů zaveden vyhláškou Ministerstva dopravy a spojů z roku 1999 a od 1. ledna 2001 zmizely z trhu olovnaté automobilové benzíny BA 91 Speciál a BA 96 Super.

Olovo je také využíváno při výrobě akumulátorů, v tiskařském průmyslu, základních emailů na kov, pájek a kabelů. Vhodným způsobem pro dekontaminaci odpadů je využití mikroorganismů, např. *Xanthomonas* metabolizuje olovo (a také selen) na nerozpustné koloidy.

Pokud se anorganické sloučeniny olova dostanou do těla, přenášejí se krví a jsou vázány na povrchu erytrocytů. Poločas sloučenin olova je udáván v krvi 20 dnů a v erytrocytech 35 dnů. Poškození může vznikat již při koncentraci $0,2 \text{ mg/dm}^3$ olova v krvi.

Poté se hromadí v játrech, ledvinách a hlavně v kostech, kde je udáván poločas sloučenin olova 600-3000 dní (v krajních případech i 30 let). V kostech dochází k hlavnímu ukládání anorganických sloučenin. Během těhotenství dochází ke zvýšenému uvolňování olova.

Životně nebezpečné je přijímat olovo v potravě ve větším množství než $0,5 \text{ mg/den}$. Pro olovo je typická kovová pachut' a při akutní otravě následuje zánět sliznice zažívacího traktu a poté degenerace ledvinových tubulů. Anorganické sloučeniny olova se v játrech přeměňují na triethylolovo. Olovo se také ukládá v mozku a periferních nervech, v případě chronické otravy může dojít k mozkovému edému nebo až k degeneraci nervových a svalových buněk.

V potravě je povoleno maximální množství $2,56 \text{ mg/kg}$, ve vzduchu $0,2 \text{ mg/m}^3$ [8] [35].

Následující tabulka (Tabulka 3) uvádí obvyklá množství výše uvedených elementů v běžných potravinách.

Tabulka 3: Obsah mědi, zinku, kadmia a olova v potravinách [1]

| Potravina | Cu [mg/kg] | Zn [mg/kg] | Cd [μg/kg] | Pb [μg/kg] |
|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| maso vepřové | 0,4-1,8 | 17-40 | 1-10 | 5-50 |
| maso hovězí | 0,6-1,8 | 30-43 | 1-10 | 4-70 |
| maso kuřecí | 0,35-0,51 | 8,1-12 | 1-5 | 8-40 |
| játra vepřová | 10-23 | 56-112 | 25-100 | 14-40 |
| mléko plnotučné | 0,05-0,2 | 3,4-4,7 | 0,1-1 | 1-2 |
| tvaroh | 0,29-0,36 | 13-14 | < 2 | 20 |
| sýry | 0,3-19 | 36-44 | 5-20 | 10-60 |
| jogurt | 0,05-0,14 | 5,3-5,6 | 1-3 | 10-30 |
| vejce slepičí | 0,68-0,73 | 13-15 | 1-10 | 1-10 |
| pšenice | 4,0-14 | 26-38 | 20-350 | 20-650 |
| mouka pšeničná | 2,0-6,5 | 8-36 | 10-90 | 4-50 |
| chléb celozrnný | 3,5 | 13-29 | 20-50 | 12-13 |
| rýže loupaná | 0,6-2,8 | 10-15 | 4-140 | 3-8 |
| hrách | 4,9-8,5 | 20-49 | 10-30 | 10-430 |
| fazole | 6,0-13 | 21-38 | 3-20 | 20-100 |
| sója | 8,0-20 | 29-67 | 40-90 | 2-320 |
| zelí | 0,3-1,0 | 1,5-2,9 | 10-17 | 2-40 |
| květák | 0,41-0,64 | 3,2-7,8 | 2-20 | 2-200 |
| špenát | 0,6-1,7 | 4,3-13 | 10-350 | 10-290 |
| hlávkový salát | 0,4-1,5 | 3,3-9,0 | 2-160 | 3-250 |
| rajčata | 0,4-1,0 | 1,2-4,8 | 2-50 | 1-40 |
| mrkev | 0,37-0,8 | 2,5-5,9 | 3-160 | 4-210 |
| hrášek | 1,9-2,4 | 11-15 | 1-30 | 10-20 |
| cibule | 0,35-0,91 | 3,1-5,2 | 4-50 | 1-50 |
| brambory | 0,3-1,6 | 1,7-4,9 | 2-60 | 6-40 |
| jablka | 0,24-0,63 | 0,2-4,9 | 1-2 | 10-50 |
| pomeranče | 0,44-0,91 | 0,9-1,2 | 1-7 | 5-70 |
| banány | 0,7-1,6 | 1,8-2,6 | <2 | 20-50 |
| jahody | 0,54-0,74 | 1,1-1,9 | 1-30 | 6-90 |
| čaj černý | 11-33 | 23-38 | 5-120 | 70-1290 |
| káva pražená | 8,2 | 6,1-8,0 | 3-7 | 20-50 |
| čokoláda mléčná | 4,9 | 18-19 | 5-10 | 50 |

2.3 Metody stanovení mikroelementů

2.3.1 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

AAS je metoda založená na absorpci elektromagnetického záření volnými atomy, kdy množství absorbovaného záření závisí na celkovém počtu absorbujících atomů, které interagují se svazkem paprsků. Také závisí na tloušťce absorbujícího prostředí, kterým záření prochází [14] [15] [16].

K měření se využívá atomový absorpční spektrometr obsahující zdroj monochromatického záření, absorpční prostředí s volnými atomy (atomizátor), monochromátor a detektor záření. Jako zdroj záření se používá nejčastěji výbojka s dutou katodou. V absorpčním prostředí dochází ke vzniku volných atomů za vysokých teplot v rozmezí 2000 až 3000 K, kterých se dosahuje v plameni (F-AAS) nebo elektrotermickém atomizátoru (ET-AAS). K izolaci záření vhodné vlnové délky se využívá mřížkový monochromátor, za který bývá umístěn fotonásobič s fotokatodou sloužící k detekci toku záření [17].

Využitím AAS lze výhodně stanovit hořčík, chrom, mangan, železo, kobalt, nikl, měď, zinek, indium, thalium, kadmium, platinové kovy, zlato, olovo, bismut, a to v plameni ve směsi acetylen-vzduch, nebo beryllium, vápník, stroncium, vanad, křemík, germanium, hliník, molybden, wolfram v plameni ve směsi acetylen-oxid dusný. Meze detekce F-AAS se pohybují v rozmezí 10-100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Využití techniky bezplamenné atomizace v elektrotermickém atomizátoru přináší zvýšení citlivosti stanovení až o několik řádů oproti plamenu. Meze detekce ET-AAS jsou v rozmezí 5-500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [18] [23].

AAS je využívána ke kvantitativnímu stanovení kovových prvků při analýzách potravinářských výrobků, pitných a užitkových vod, analýzách vzorků tělních tekutin, v geologii a v neposlední řadě také při kontrole kontaminace životního prostředí (např. Pb, Cd, Se, Hg aj.) [15] [19] [20] [21] [22].

2.3.2 Atomová emisní spektrometrie (AES)

AES je metoda založená na emisi záření, jehož zdrojem je analyzovaná látka. K emisi elektromagnetického záření dochází při přechodu excitované částice z vyššího do nižšího energetického stavu za současného uvolňování energie ve formě fotonů [15].

Při stanovení se vzorek vnáší do prostředí budících zdrojů, kde probíhá rozpad sloučenin na volné atomy. Tento krok je označován jako atomizace. Poté dochází pomocí srážkového mechanismu k excitaci atomů ze základního stavu do energeticky bohatšího stavu, po čemž následuje emise záření [15].

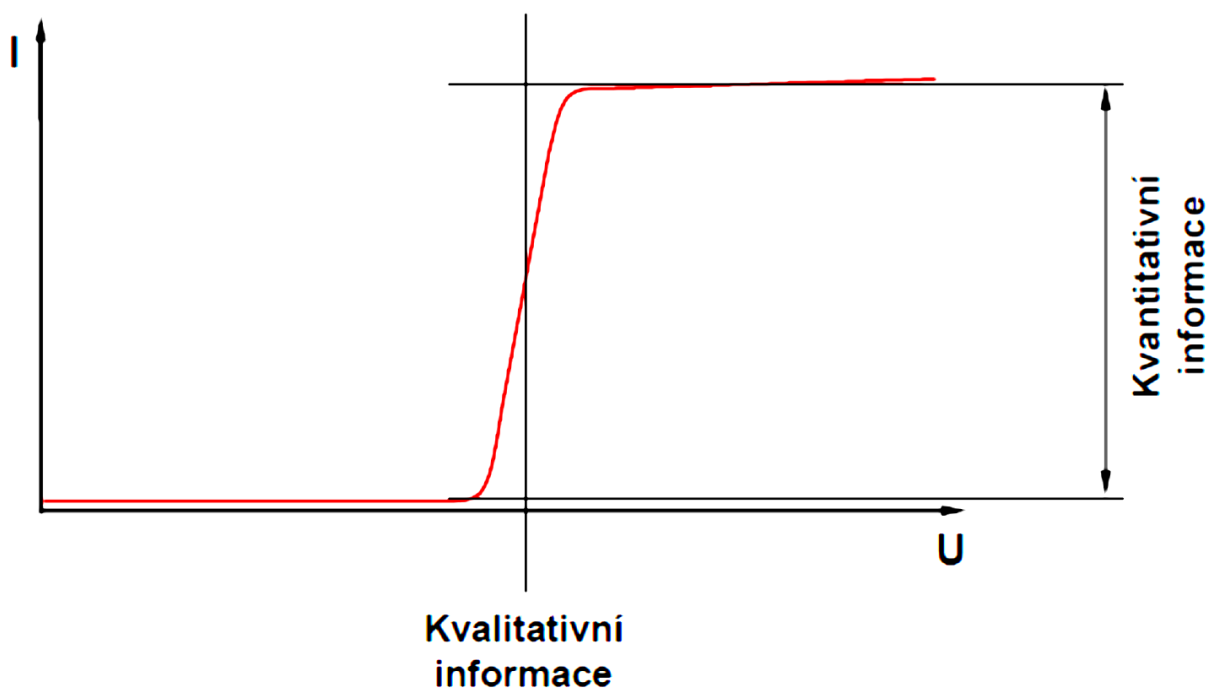
K měření AES je využíváno atomových emisních spektrometrů s následujícími základními částmi: budící (excitační) zdroj, monochromátor (disperzní prvek), detektor a záznam emisního spektra. Mezi klasické zdroje energie pro buzení atomů nebo iontů patří plamen, elektrický oblouk, elektrická jiskra, laser nebo plasma. Důležitou částí monochromátoru je také disperzní prvek např. interferenční filtry, hranoly, reflexní mřížky aj. Jako záznamové zařízení se používá počítač s příslušným softwarovým vybavením [15] [18].

Plazma, jako nejvíce se používající budící zdroj, je směs atomů v plynné fázi, které jsou do určité míry ionizovány. Technika, která využívá tento zmíněný plazmový zdroj, je označována jako ICP-AES. Plazma vzniká působením vysokofrekvenčního elektromagnetického pole pomocí indukční cívky v prostředí argonu. Do ní je vnášen aerosol roztoku vzorku v argonu. Součástí zdroje je plazmový hořák z taveného křemene, který je chlazen argonem nebo dusíkem. Argon, který se do tohoto zdroje přivádí, je ionizován a argonové kationty s elektrony tvoří podstatu plazmatu. Výhodou tohoto zdroje je 3x delší doba zadržení atomů než u plamene, a tedy minimum chemické interference a dokonalejší atomizace vzorku [15] [27].

AES lze v závislosti na budícím zdroji použít ke kvalitativnímu i kvantitativnímu stanovení stopových prvků v různých materiálech. Plamenovou variantu AES lze použít pro rychlá stanovení alkalických kovů a kovů alkalických zemin např. ve vodách, výluzích půd, v potravinářství, ke kontrole kontaminace životního prostředí aj. Ostatní metody AES se využívají ke kontrole vzorků na obsah kovu v potravinářských výrobcích, v biologických materiálech či ve farmaceutickém průmyslu [15] [24] [25] [26].

2.4 Voltametrie

Voltametrie je elektrochemická metoda, při které je sledována závislost proudu procházejícího pracovní elektrodou ponořenou do analyzovaného roztoku na potenciálu, který se na tuto elektrodu vkládá z vnějšího zdroje. Graficky se tato závislost označuje jako polarizační křivka a analytickým signálem je velikost proudu procházejícího elektrodou při vhodném potenciálu a v přítomnosti analytu. Voltametrie je založená na elektrolytickém principu, kdy na polarizovatelné elektrodě dochází k redukci či oxidaci látky přítomné v roztoku. Za přítomnosti depolarizátorů, tedy látek, které podléhají elektrodovým reakcím, vznikají na polarizační křivce jednotlivé vlny, jejichž poloha je charakteristická pro danou látku (kvalitativní analýza) a jejich výška je úměrná koncentraci depolarizátoru (kvantitativní analýza) - viz Obrázek 1 [27] [28] [29] [30].



Obrázek 1: Polarizační křivka a její využití [32]

Základ polarografických a voltametrických metod položil český chemik Jaroslav Heyrovský, jehož výzkumy týkající se elektrolýzy se rtuťovou kapkovou elektrodou (DME = dropping mercury electrode) vedly v roce 1922 ke vzniku polarografie. Tato elektroanalytická metoda patřila k nejdůležitějším v analytické chemii až do konce padesátých let a byla oceněna udělením Nobelovy ceny za chemii právě Jaroslavu Heyrovskému v roce 1959. V současnosti k nejcitlivějším analytickým metodám patří metody elektrochemické rozpouštěcí analýzy, které využívají různých kombinací polarografických i voltametrických metod, stacionárních i nestacionárních, s předběžným nahromaděním analytu na pracovní elektrodě aj. [28] [30].

2.4.1 Polarizace elektrody

Ve voltametii se využívají elektrody polarizovatelné a nepolarizovatelné. Pokud je potenciál elektrody ovlivňován procházejícím elektrickým proudem, jedná se o polarizovatelné elektrody. Důležité je, aby byl aktivní povrch polarizovatelné elektrody velmi malý a polarizace se mohla projevit co nejvýrazněji. Pokud je tento požadavek splněn, pak i velmi malé proudy měřené ve voltametriických či polarimetriických metodách vyvolávají dostatečně velké změny na povrchu a způsobují polarizaci elektrody. Tyto podmínky splňuje právě DME v klasické polarografii nebo platinové, grafitové aj. elektrody se stálým povrchem ve voltametii. Elektroda polarizací brání průchodu elektrického proudu. U polarizovatelných elektrod může dojít k chemické a koncentrační polarizaci. Chemická polarizace je spojená se vznikem produktů elektrolyzy u povrchu elektrody. Pokud dochází ke snížení koncentrace elektroaktivní látky u povrchu elektrody, jedná se o polarizaci koncentrační.

V případě nepolarizovatelných elektrod je jejich potenciál minimálně závislý na velikosti procházejícího proudu. Nepolarizovatelná elektroda se vyznačuje konstantním potenciálem a slouží jako srovnávací (referentní) elektroda. Používá se elektroda s dostatečně velkým povrchem (dříve rtuťové dno) nebo se využívá tříelektrodového zapojení, kde je srovnávací elektrodou např. kalomelová či argentschloridová. Při tříelektrodovém zapojení se srovnávací elektroda nezatěžuje elektrickým proudem. Skutečný potenciál pracovní elektrody se měří mezi pracovní a srovnávací elektrodou za bezproudového stavu. Proud pak prochází mezi polarizovatelnou a pomocnou elektrodou [27] [31].

Teprve po překročení rozkladného napětí dochází k vylučování analytu na polarizovatelné elektrodě a začíná jí procházet elektrický proud. Procházející proud se označuje jako redukční, pokud vnutíme pracovní elektrodě negativní potenciál vůči srovnávací elektrodě. Elektrony poté proudí do roztoku a dochází k redukci redukovatelných elektroaktivních látek. V tomto případě je elektroda katodou. Pokud má pracovní elektroda vůči srovnávací elektrodě dostatečně pozitivní potenciál, elektrony jsou z roztoku odčerpávány. Dochází k oxidaci elektroaktivní látky a pracovní elektrodou prochází oxidační proud. Elektroda se poté stává anodou [27].

2.4.2 Děje na polarizovatelné elektrodě

Elektrodový proces je zastoupen jednotlivými ději, které jsou spojeny s transportem analytu (elektroaktivní látky) k elektrodě, s vlastním elektrodovým dějem (reakcí přenosu náboje) a vylučováním produktu na elektrodě.

Elektroaktivní látka je dopravována k elektrodě třemi způsoby:

- Difuzí, která je poháněna koncentračním spádem v těsné blízkosti elektrody. Elektrolyza způsobuje úbytek elektroaktivní látky u povrchu elektrody, což je příčinou vzniku koncentračního spádu.
- Migrací, kdy hnací silou je elektrické pole působící mezi elektrodami na nabitě částice.
- Konvekcí, tedy transportem elektroaktivní látky, který je vyvolaný účinkem vnějších mechanických sil např. mícháním nebo teplotním rozdílem.

Při stanovení koncentrace elektroaktivní látky je využívána hlavně difuze, naopak migraci je nutno předejít. Pro zamezení migrace se do zkoumaného roztoku přidává nosný elektrolyt ve stonásobně větší koncentraci než je koncentrace elektroaktivní látky. Tento přídatek způsobí přenos převážné části náboje ionty nosného elektrolytu a migrace elektroaktivní látky je poté minimální a zanedbatelná [28].

Pokud překročí potenciál polarizovatelné elektrody hodnotu rozkladného potenciálu elektroaktivní látky, dochází k jejímu vylučování a snižuje se koncentrace této látky při

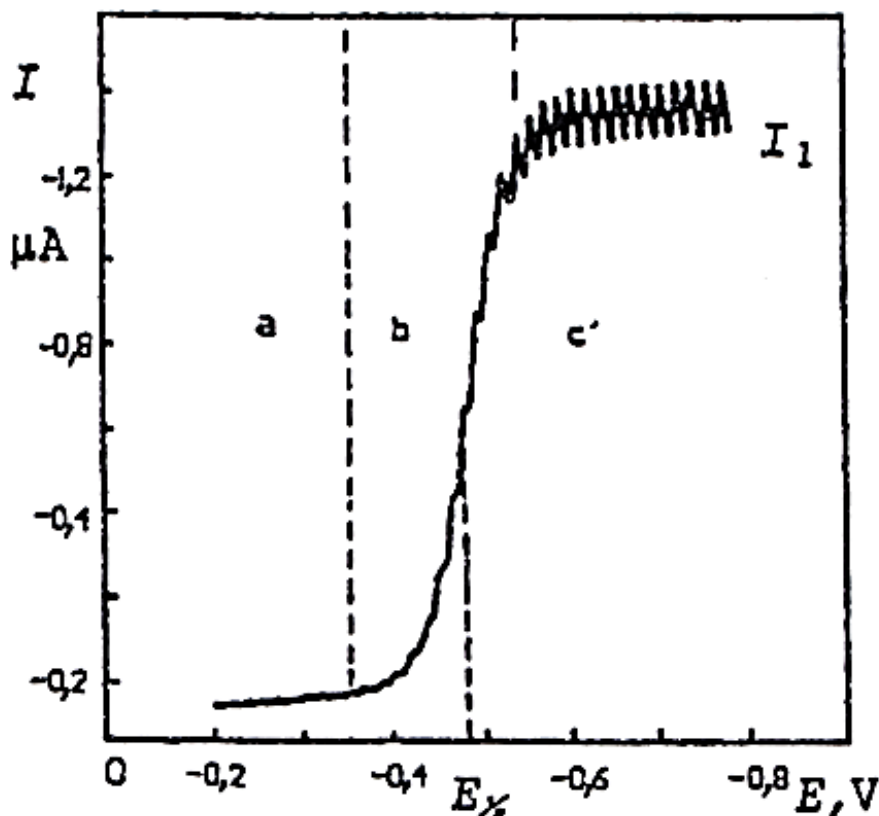
povrchu elektrody. Procházející proud je označován jako difuzní, jelikož se vylučuje jen ta látka, která se nachází těsně u elektrody, kam byla transportována právě difuzí. Elektroda je tedy depolarizována a prochází jí elektrický proud [27].

2.4.3 Polarizační křivka I-E

Polarizační (voltametrické, polarografické) křivky zobrazují závislost proudu procházejícího polarizovatelnou elektrodou na vloženém napětí. Jsou základem pro voltametrická a polarografická stanovení. Vzhledem k faktu, že nepolarizovatelná elektroda má konstantní potenciál, bude změna vloženého napětí ovlivňovat pouze potenciál polarizovatelné elektrody. Tvar polarizační křivky závisí jen na polarizaci pracovní elektrody, která je ovlivňována složením roztoku [27] [28] [31].

Polarizační křivka, která je zobrazena na Obrázku 2 může být rozdělena na tři oblasti [27] [31]:

- Oblast polarizace - Systémem neprochází téměř žádný proud, jelikož vložené napětí nedosahuje potřebných hodnot k elektrochemické reakci.
- Oblast depolarizace – Redukce látky, tj. depolarizátoru na katodě má za následek průchod proudu (např. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$).
- Oblast limitního difuzního proudu - Úbytek přeměněných látek v okolí elektrody se vyrovnává difúzí. Velikost limitního difúzního proudu udáváme výškou vlny.



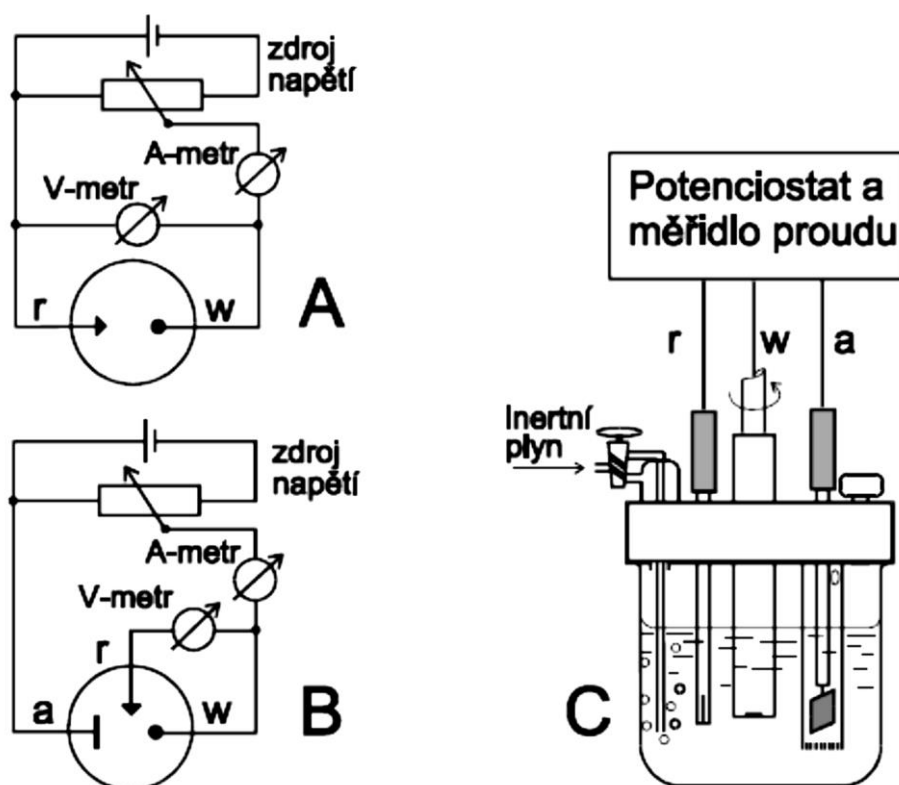
Obrázek 2: Polarizační křivka s vyznačenými oblastmi [31]

Limitní difuzní proud (I_1) je zobrazen na Obrázku 2. Prochází elektrodou, pokud je koncentrace depolarizátoru na povrchu elektrody nulová. S dalším zvyšováním potenciálu I_1 již nemůže růst, jelikož transportní podmínky neumožňují dopravit k povrchu elektrody více elektroaktivní látky. I_1 je přímo úměrný koncentraci analytu v roztoku a jeho velikost je ve

voltametrické analýze kvantitativním údajem. Z Obrázku 2 lze také vyčíst hodnotu půlvlnového potenciálu, která je kvalitativním údajem.

2.4.4 Voltametrická cela

Pro voltametrická měření se jako elektrochemický článek využívá voltametrická cela. Kromě pracovní elektrody ponořené do analyzovaného roztoku obsahuje ještě referentní (srovnávací) elektrodu, která je propojená s analyzovaným roztokem solným můstkem a zmíněné uspořádání je označováno jako dvouelektrodové. V případě přítomnosti i pomocné elektrody se jedná o tříelektrodové uspořádání. Základní schéma pro voltametrické měření vyobrazuje Obrázek 3. Pomocí voltmetru je měřeno napětí vkládané na pracovní a referentní elektrodu, pomocí ampérmetru je měřen procházející proud. Jelikož je potenciál nepolarizovatelné referentní elektrody konstantní, tak změnou vloženého napětí dochází pouze ke změně potenciálu polarizovatelné pracovní elektrody. Při využívání dvouelektrodového uspořádání voltametrického článku není znám přesný potenciál pracovní elektrody, jelikož se část vloženého napětí ztratí na odporu analyzovaného roztoku. Proto je v praxi výhodnější a více používanější tříelektrodové zapojení voltametrického článku. Při využití pomocné elektrody proud prochází právě mezi ní a pracovní elektrodou. Skutečný potenciál pracovní elektrody je poté měřen za bezproudového stavu mezi elektrodou pracovní a referentní. Jako zdroj napětí v tříelektrodovém měření je používán elektronický potenciostat. Jeho hlavní funkcí je udržení potenciálu pracovní elektrody na požadované hodnotě. K zaznamenávání časového průběhu potenciálu a měřeného proudu slouží počítač [28] [34].



Obrázek 3: Dvouelektrodové (A) a tříelektrodové zapojení (B) elektrochemického článku pro voltametrickou analýzu. Příklad realizace nádoby (C), pracovní elektrodou je zde rotující disková elektroda RDE = Rotation Disk Electrode; w – pracovní elektroda, r – referentní elektroda, a – pomocná elektroda [31]

2.4.4.1 Pracovní elektrody

Pracovními elektrodami ve voltametii bývají rtuťové kapkové elektrody nebo elektrody z tuhých materiálů. Jednotlivé vlastnosti těchto elektrod jsou velmi odlišné. Z historického hlediska se voltetrie na DME nazývá polarografie. Pro pracovní elektrody z tuhých materiálů je typický různý tvar a mají využití v klidném i míchaném roztoku. Míchání bývá často zajištěno přímo rotací nebo vibrací. K tomuto účelu slouží hydrodynamické elektrody. Pro speciální elektroanalytická měření se používají mikroelektrody a jejich soubory [28].

Rtuť, jako elektrodový materiál, má z hlediska elektrochemické analýzy dvě přednosti [28]:

1. Povrch je hladký, homogenní a lze ho podle potřeby snadno obnovovat. Každou analýzu lze proto provádět vždy s novým, reprodukovatelně obnovovaným povrchem elektrody.
2. Vysoká hodnota přepětí vodíku umožňuje práci s touto elektrodou v neutrálních roztocích při velmi negativních potenciálech. Za pomoci rtuti lze vyloučit i alkalické kovy, aniž by došlo k redukci vodíkových iontů.

Mezi základní typy pracovních rtuťových elektrod řadíme [28] [30] [34]:

- DME (dropping mercury electrode) – Je tvořena tlustostěnnou kapilárou, která je spojena s rezervoárem rtuti. Z rezervoáru rtuť pravidelně odkapává v intervalu asi 2-5 sekund. Výhodou DME je vysoké přepětí vodíku na rtuti, proto může být elektroda polarizována ve vodných roztocích i na značně záporné potenciály, aniž by docházelo k elektroanalytickému rozkladu vody, tedy k vylučování vodíku. Mezi další výhody patří pravidelné obnovování povrchu elektrody odkapáváním rtuti, takže nedochází k deformaci polarizační křivky adsorpcí složek roztoku nebo reakčních produktů na povrchu elektrody. Nevýhodou DME je elektrolytické rozpouštění rtuti již při potenciálech blízkých nule, z toho důvodu nelze sledovat oxidační pochody probíhající při kladných potenciálech.
- SMDE (static mercury drop electrode) – V dnešní praktické analýze má častější využití. Je tvořena kapilárou, kdy je u ústí vytvořena visící rtuťová kapka. Jedná se o reprodukovatelnou kapku, která může být v pravidelných např. jednosekundových intervalech obnovována. Výhodou je pravidelné obnovování povrchu, a tím minimalizace problémů související s pasivací elektrody.
- HMDE (hanging mercury drop electrode) – Použitím této elektrody je možné provést analýzu na jediné kapce rtuti. Před další analýzou se kapka mechanicky odklepne a vytvoří se nová. Rtuťová kapka je u tohoto typu elektrod zavěšena na rtuťovém sloupci v kapiláře o vnitřním průměru 0,15 mm až 0,50 mm. Kapilára je spojena s rezervoárem, z něhož je rtuť vytlačována pístem (jehlou). Výhodou je menší spotřeba rtuti, která je známa svou toxicitou a neblahými vlivy na životní prostředí. Mezi další výhody patří menší opotřebení mechanických částí zařízení a menší nabíjecí proud, jelikož se povrch kapky v průběhu měření nemění. Nevýhodou jsou vyšší problémy s pasivací.
- MFE (mercury film electrode) – Tato elektroda je připravována elektrolytickým vyloučením malého množství rtuti z roztoku jejích solí na povrchu tuhé elektrody např. platinové či uhlíkové. Vyloučená rtuť není spojitým filmem, ale vytváří na povrchu nosiče soubor mikroskopických kapiček. Nevýhodou je absence snadného periodického obnovování povrchu, film lze ovšem se značným úsilím z povrchu odstranit a podle potřeby vyloučit nový. MFE mají uplatnění převážně v rozpouštěcí elektroanalytické analýze, jelikož v důsledku nepatrného objemu rtuti jsou stanovení citlivější než při použití HMDE.

Mezi tuhé elektrody řadíme ty, které využívají jiný elektrodový materiál než rtuť. Na rozdíl od rtuťových elektrod je jejich povrch více či méně nehomogenní. Nevýhodou je pasivace jejich povrchu adsorpcí a vylučování složek roztoku a produktů elektrodové reakce. Z toho důvodu je reprodukovatelnost měření ve většině případů horší a elektroaktivní povrch je nutné čistit mechanicky (leštěním), chemicky (oplachováním kyselinami) nebo elektrochemicky střídavou polarizací elektrody na kladné a záporné potenciály v minerální kyselině [28] [30].

Význam elektrod z tuhých materiálů pro voltametrickou analýzu lze shrnout následovně [28]:

- Lze je použít při pozitivních potenciálech a stanovovat pomocí těchto elektrod látky oxidací. Využívá se hlavně při stanovení organických látek.
- Lze je použít v detektorech např. v separačních metodách (kapalinová chromatografie, kapilární elektroforéza), kde by nebylo možné použít rtuť z důvodu jejího skupenství.
- Lze je použít ve formě mikroelektrod k stanovování látek v biologických objektech nebo přímo v živých organismech.
- Jejich povrch může sloužit k navázání např. měničů iontů nebo redoxních mediátorů, které zvyšují selektivitu stanovení – tzv. modifikované elektrody.
- Využití jako náhrada toxické rtuti.

Mezi nejběžnější tuhé elektrodové materiály patří platina, zlato a různé formy uhlíku. Elektrody z jiných kovů se používají jen pro speciální případy za účelem využití specifických vlastností daného materiálu, např. jiné platinové kovy, stříbro, wolfram, měď. Vzhledem k příznivým elektrochemickým vlastnostem se toxická rtuť rovněž nahrazuje bismutovým nebo netoxickým amalgamovým materiálem [28].

2.4.4.2 Referentní elektrody

Referentní elektrodou bylo historicky jako první využíváno rtuťové dno. Nevýhodou této elektrody je však špatně definovaný potenciál. Také může na dně nádoby rtuť reagovat se složkami studovaného roztoku. Proto dnes ve většině případů referentními elektrodami bývají elektrody II. druhu, především nasycená kalomelová, merkurosulfátová či argentschloridová [28] [33].

2.4.4.3 Pomocné elektrody

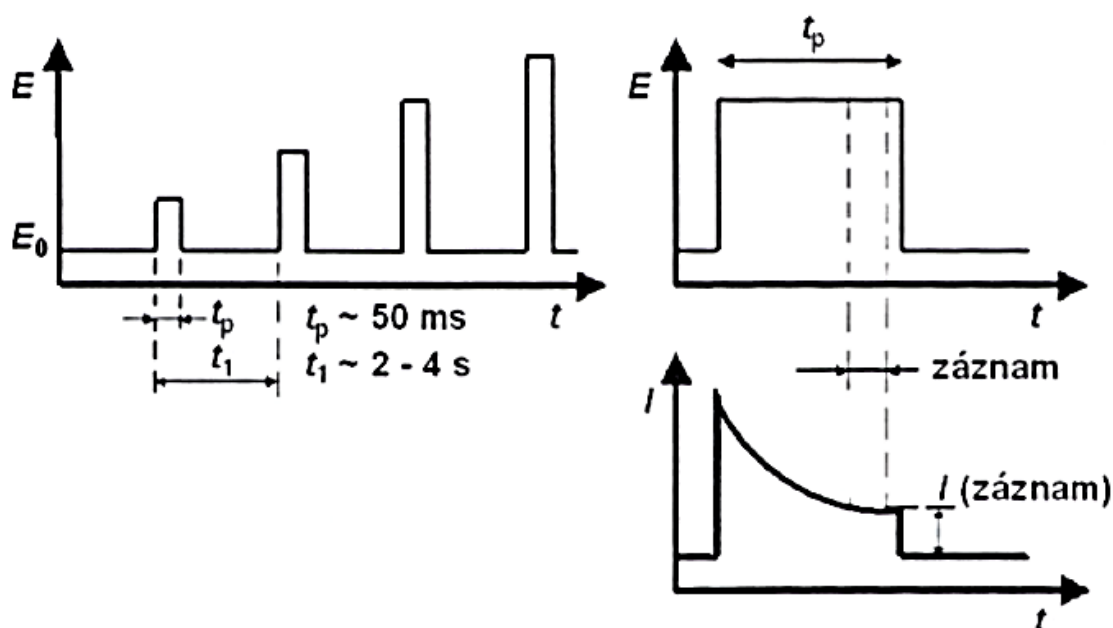
Pomocné elektrody bývají vyráběny z inertního materiálu, hlavně z grafitu a platiny. Vyznačují se velkou aktivní plochou (plíšek, silnější drátek, tyčinka) ve srovnání s pracovní elektrodou [28] [33].

2.4.4.4 Analyzované roztoky

Nejčastěji bývají analyzované roztoky vodné, lze ovšem provést stanovení i v nevodném prostředí např. v acetonitrilu, dimethylsulfoxidu nebo dimethylformamidu. Smíšené prostředí (voda, methanol, dioxan, atp.) je vhodné použít pro organické látky, protože je jejich rozpustnost omezená. Do analyzovaného roztoku je z důvodu dostatečné vodivosti přidáván základní elektrolyt. Pro vodná prostředí jím mohou být minerální kyseliny, hydroxidy či pufrý, pro nevodná prostředí se používají amoniové báze (chloristany či hexafluoroboritaný tetraalkylamonných sloučenin) [28].

2.4.5 Normální pulzní voltametrie

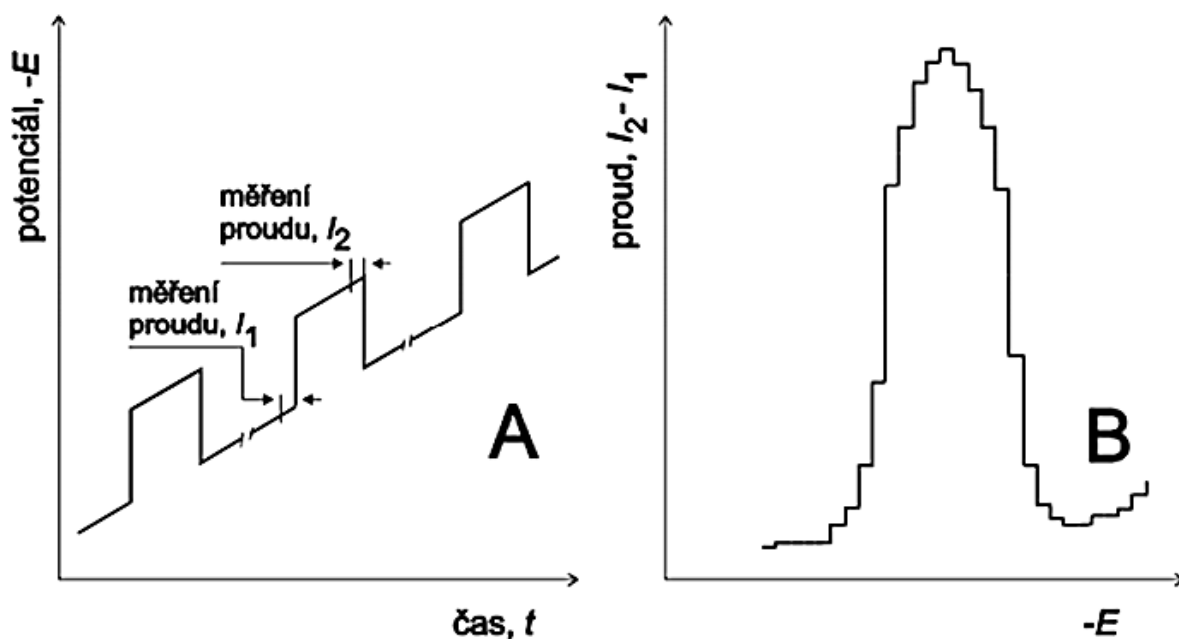
U normální pulzní voltametrie (NPV), jedné z moderních voltametrických variant, je na rtuťovou kapkovou elektrodu a referentní elektrodu vloženo stejnosměrné napětí. Kapka rtuti narůstá a zvětšuje svůj povrch. Na polarizovatelnou elektrodu je těsně před ukápnutím kapky vložen pravoúhlý pulz stejnosměrného napětí a jeho velikost roste s časem. Délka pulzu je jen několik milisekund. Při použití DME je na každou kapku vložen jeden pulz těsně před koncem doby jejího života. Je zaznamenávána závislost proudu na napětí nebo na čase a křivka má podobný tvar jako u klasické polarografie. Schématický náčrt zobrazuje Obrázek 4. Jedná se o velmi přesnou a citlivou metodu pro stopovou analýzu. Své využití má při stanovení těžkých kovů, při kontrole životního prostředí, pro analýzu vody, organických látek jako jsou pesticidy, farmaceutika, vitamínové směsi, chemoterapeutika apod. Zavedením NPV vedlo k odstranění rušivých vlivů vyskytujících se u klasické polarografie, zejména nabíjecího a kapacitního proudu [28] [31].



Obrázek 4: Schématický náčrt časového průběhu polarizačního napětí v NPV s vyznačenými pulzy, jejichž amplituda se s časem lineárně zvyšuje [31]

2.4.6 Diferenční pulzní polarografie a voltametrie

Diferenční pulzní polarografie (DPP) a diferenční pulzní voltametrie (DPV) jsou metody, které mají pro elektroanalytickou chemii velký význam. DPP a DPV jsou mnohem citlivějšími metodami než klasická polarografie. Využívají kapkovou elektrodu s mechanickým odtrháváním a snižují spotřebu rtuti. Napětí vkládané mezi polarizovatelnou a referentní elektrodu se mění po malých přírůstcích pro každou novou kapku. Na konci každého přírůstku napětí je vložen obdélníkový napěťový pulz. Měření proudu probíhá vždy před začátkem pulzu a před jeho koncem. Tímto způsobem je zjištěna diference mezi proudy, která se vynáší v závislosti na lineární složce vkládaného napětí. Tato závislost má tvar píku. Průběh potenciálu vkládaného na pracovní elektrodu a závislost proudu na potenciálu zobrazuje Obrázek 5. Vrchol píku odpovídá půlvlnovému potenciálu (kvalitativní informace) a výška píku koncentraci depolarizátoru (kvantitativní informace). DPP je metoda, kterou lze stanovit depolarizátory o koncentraci až 10^{-8} mol/dm³ [27] [28] [31].



Obrázek 5: Diferenční pulzní polarografie – průběh potenciálu vkládaného na pracovní elektrodu (A) a závislost proudu na potenciálu (B) [31]

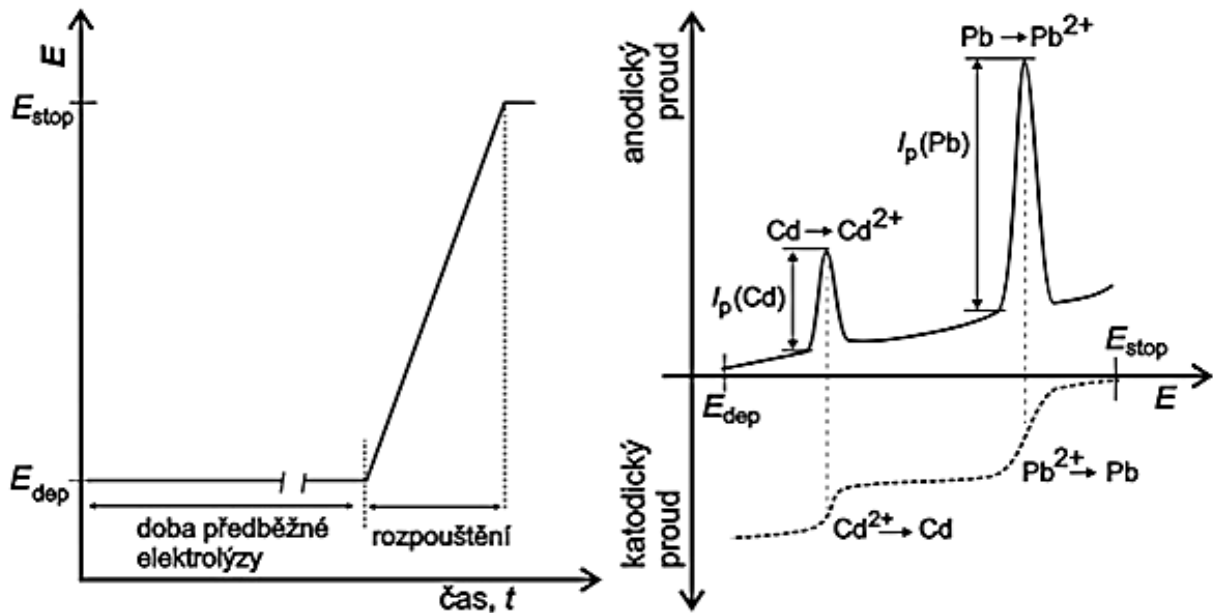
2.4.7 Rozpouštěcí voltametrie

Tato metoda je také známá pod dalšími názvy – inverzní voltametrie, elektrochemická rozpouštěcí analýza (ERA), anodická nebo katodická stripovací voltametrie (ASV, CSV) a stripovací analýza. V ERA se stanovení elektroaktivních složek směsi neprovádí při jejich vylučování na polarizovatelné elektrodě, ale naopak při jejich elektrolytickém rozpouštění. Do roztoku je přidán nosný elektrolyt a odstraněn kyslík [27] [31].

ERA probíhá ve třech krocích [27] [31]:

1. Při elektrolytickém nahromadění se za intenzivního míchání a při konstantním potenciálu odpovídajícím limitnímu proudu vylučují stanovované látky na elektrodě. Přenos iontů k povrchu elektrody je zajištěn konvektivní difuzí, proto je limitní proud podstatně vyšší než v nemíchaném roztoku. Doba nahromadění závisí na obsahu stanovované složky v roztoku. Řádově jde o desítky sekund až desítky minut. Jako polarizovatelná elektroda se používá stacionární DME, případně elektrody z tuhých materiálů (grafit, platina, zlato). Pomocná elektroda bývá z platiny, srovnávací elektroda kalomelová.
2. Zastaví se míchání a proud rychle klesne na úroveň odpovídající stacionárnímu limitnímu difuznímu proudu. Roztok se ustálí.
3. Lineární změnou potenciálu dochází k elektrolytickému rozpouštění (stripping stupeň) nahromaděných produktů elektrolýzy a zaznamenává se rozpouštěcí polarografická vlna, ovšem v opačném směru. Použitím diferenční pulzní metody, při které se vkládají záporné obdélníkové pulzy, získáme soustavu píků. Jednotlivé vrcholy na ose potenciálu jsou kvalitativní informací a plochy či výšky píků poskytují kvantitativní informaci.

Kovy, které se mohou na klasické rtuťové kapce vylučovat (Zn, Cu, Pb, Tl, In, Bi, Sn, Ga), tvoří amalgám. Zakoncentrování kovů na rtuti je také možné adsorpcí (Ni, Co, Fe). ERA je vhodná pro stanovení kovů, ale i některých organických látek a chelátů. Časový průběh potenciálu a závislost proudu na potenciálu jsou zobrazeny na Obrázku 6. Zajímavou technickou aplikací je tribodiagnostika, pomocí které je možno stanovit otěrové kovy (Cu, Cd, Pb, Zn) v mazacích olejích po jejich extrakci do kyseliny chlorovodíkové. ERA je velmi citlivá elektrochemická metoda, pomocí které lze stanovit látky až o koncentraci 10^{-10} až 10^{-11} mol/dm³ [27] [31].



Obrázek 6: Časový průběh potenciálu a závislost proudu na potenciálu při rozpouštěcí voltametii [31]

2.5 Využití voltametrických metod pro stanovení prvků v potravinách

Mezi voltametrické metody, používající se obvykle pro stanovení kovů a celkově prvků v potravinách, patří díky své citlivosti především metody rozpouštěcí voltametrie DPASV (differential pulse anodic stripping voltammetry) a DPAdSV (differential pulse adsorptive stripping voltammetry). V řadě studií se využívá tříelektrodeového zapojení, kdy pracovní elektrodou je HMDE [36] [37] [38], RDE [38], případně uhlíková pastová elektroda [39]. Přehled využití, charakteristiky metod a výsledky analýz jsou z výše uvedených studií shrnuty v Tabulkách 4 a 5.

Tabulka 4: Naměřené hodnoty koncentrací, LOD a LOQ pro jednotlivé vzorky

| Mikroelement | Vzorek | Metoda stanovení | Koncentrace [µg/kg] | LOQ [µg/kg] | LOD [µg/kg] | Odkaz |
|--------------|---------------------|------------------|---------------------|-------------|-------------|-------|
| Cu | syrové mléko | DPASV | 427 ± 174 | 0,1 | 0,04 | [36] |
| Zn | | | 571 ± 191 | 0,1 | 0,05 | |
| Cd | | | 1,11 ± 0,51 | 0,3 | 0,12 | |
| Pb | | | 14 ± 2,67 | 0,5 | 0,25 | |
| Cu | pasterizované mléko | DPASV | 378 ± 159 | 0,1 | 0,04 | |
| Zn | | | 447 ± 157 | 0,1 | 0,05 | |
| Cd | | | 1,0 ± 0,49 | 0,3 | 0,12 | |
| Pb | | | 9,59 ± 1,99 | 0,5 | 0,25 | |
| Cu | sýr | DPASV | 428 ± 155 | 0,1 | 0,04 | |
| Zn | | | 586 ± 178 | 0,1 | 0,05 | |
| Cd | | | 1,25 ± 0,58 | 0,3 | 0,12 | |
| Pb | | | 14,5 ± 2,5 | 0,5 | 0,25 | |
| Cu | jogurt | DPASV | 399 ± 125 | 0,1 | 0,04 | |
| Zn | | | 431 ± 131 | 0,1 | 0,05 | |
| Cd | | | 0,99 ± 0,4 | 0,3 | 0,12 | |
| Pb | | | 7,54 ± 1,76 | 0,5 | 0,25 | |
| Cu | celozrnná mouka | DPASV | 9600 ± 520 | - | 530 | [37] |
| Zn | | | 69000 ± 2300 | | 770 | |
| Cd | | | 80 ± 10 | | 11 | |
| Pb | | | 770 ± 40 | | 35 | |
| Cu | pšeničná mouka | DPASV | 6850 ± 290 | | 58 | |
| Zn | | | 46100 ± 2000 | | 84 | |
| Cd | | | 60 ± 10 | | 13 | |
| Pb | | | 490 ± 30 | | 32 | |
| Cu | kukuřičná mouka | DPASV | 4050 ± 180 | | 69 | |
| Zn | | | 21800 ± 1600 | | 96 | |
| Cd | | | 50 ± 10 | | 19 | |
| Pb | | | 240 ± 20 | | 27 | |

Tabulka 5: Naměřené hodnoty koncentrací, LOD a LOQ pro jednotlivé vzorky

| Mikroelement | Vzorek | Metoda stanovení | Koncentrace [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] | LOQ [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] | LOD [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] | Odkaz |
|--------------|-----------------------------|------------------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|
| Zn | syrové mléko | DPASV | 452 ± 2 | 0,045 | 0,013 | [38] |
| Cd | | | 61 ± 2 | 0,025 | 0,007 | |
| Pb | | | 25 ± 2 | 0,02 | 0,006 | |
| Zn | zředěné mléko (+ 40 % vody) | DPASV | 472 ± 1 | 0,045 | 0,013 | |
| Cd | | | 66 ± 1 | 0,025 | 0,007 | |
| Pb | | | 40 ± 2 | 0,02 | 0,006 | |
| Cu | Vodka Natasha | DPAdSV | 12,7 | - | 25,4 | [39] |
| Cu | Tequila Sauza | | 19,49 | | | |
| Cu | Gin Seagers | | 18,92 | | | |
| Cu | Cachaça Pirassununga | | 520,7 | | | |
| Cu | Cachaça Guaiuvira | | 3,213 | | | |
| Cu | Cachaça Coluninha | | 428,6 | | | |

2.6 Zpracování výsledků

2.6.1 Mez detekce

Mez detekce (LOD) udává nejmenší množství analytu, které může být spolehlivě prokázáno. Jedná se o koncentraci analytu, která vyvolá odezvu měřeného signálu trojnásobně větší než je hodnota šumu pozadí. K výpočtu meze detekce je využíván následující vztah:

$$\text{LOD} = \frac{3 \cdot h_n}{m}$$

kde h_n je směrodatná odchylka naměřených slepých pokusů a m je směrnici kalibrační závislosti [40] [41].

2.6.2 Mez stanovitelnosti

Mez stanovitelnosti (LOQ) udává množství analytu, které lze s definovanou přesností ještě stanovit. Jedná se o koncentraci analytu, která vyvolá odezvu měřeného signálu desetinásobně větší než je hodnota šumu pozadí. K výpočtu meze stanovitelnosti je využíván následující vztah:

$$\text{LOQ} = \frac{10 \cdot h_n}{m}$$

kde h_n je směrodatná odchylka naměřených slepých pokusů a m je směrnici kalibrační závislosti [40] [41].

2.6.3 Vyhodnocení výsledků

- K vyhodnocení výsledků je využívána metoda kalibrační křivky. Je založena na proměření intenzity signálu kalibračních roztoků o různých koncentracích za stejných podmínek. Výsledkem je kalibrační křivka, která by měla být v ideálním případě lineární a procházet počátkem. Metoda kalibrační křivky je vhodná např. pro stanovení pitné vody.
- Dalším způsobem vyhodnocení je metoda standardního přídatku. Je založena na proměření intenzity signálu neznámého vzorku, ke kterému je přidáváno definované množství standardu a koncentrace dané látky se ve vzorku zvyšuje. Tímto způsobem je možné stanovit látku ve složitější matici [42].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem této práce je voltametrické stanovení jednotlivých mikroelementů jako je měď, zinek, kadmium a olovo v různých typech potravin. Pro stanovení vybraných mikroelementů v potravinách je využívána metoda rozpouštěcí voltametrie. Byla použita doporučená metoda od firmy Metrohm, která byla částečně modifikována.

3.1 Chemikálie

3.1.1 Standardy

Jako zásobní roztoky byly použity komerčně dostupné vodní kalibrační roztoky Cu, Zn, Cd, Pb o koncentraci $1,000 \pm 0,002 \text{ g/dm}^3$ (20 °C) v 2% HNO₃, ASTASOL[®] Analytika, spol. s r.o., Praha 9, ČR.

3.1.2 Elektrolyt

Chlorid draselný p.a., Penta, Chrudim, ČR.

3.1.3 Pufry

- octanový pufr o pH 4,6 se složením kyselina octová o koncentraci 2 mol/dm^3 + amoniak o koncentraci 1 mol/dm^3 byl připraven z 99% kyseliny octové p.a., Penta, Praha 10, ČR a 25% amoniaku, vodný roztok p.a., Penta, Praha 10, ČR
- octan sodný o koncentraci 2 mol/dm^3 a pH 8,1 byl připraven z octanu sodného trihydrátu p.a., Penta, Praha 10, ČR
- kyselina octová o koncentraci 1 mol/dm^3 a pH 2,3 byla připravena z 99% kyseliny octové p.a., Penta, Praha 10, ČR

3.1.4 Další použité chemikálie

- Peroxid vodíku 30% AnalaR NORMAPUR[®] VWR Chemicals
- Kyselina dusičná 65% p.a., Penta, Praha 10, ČR

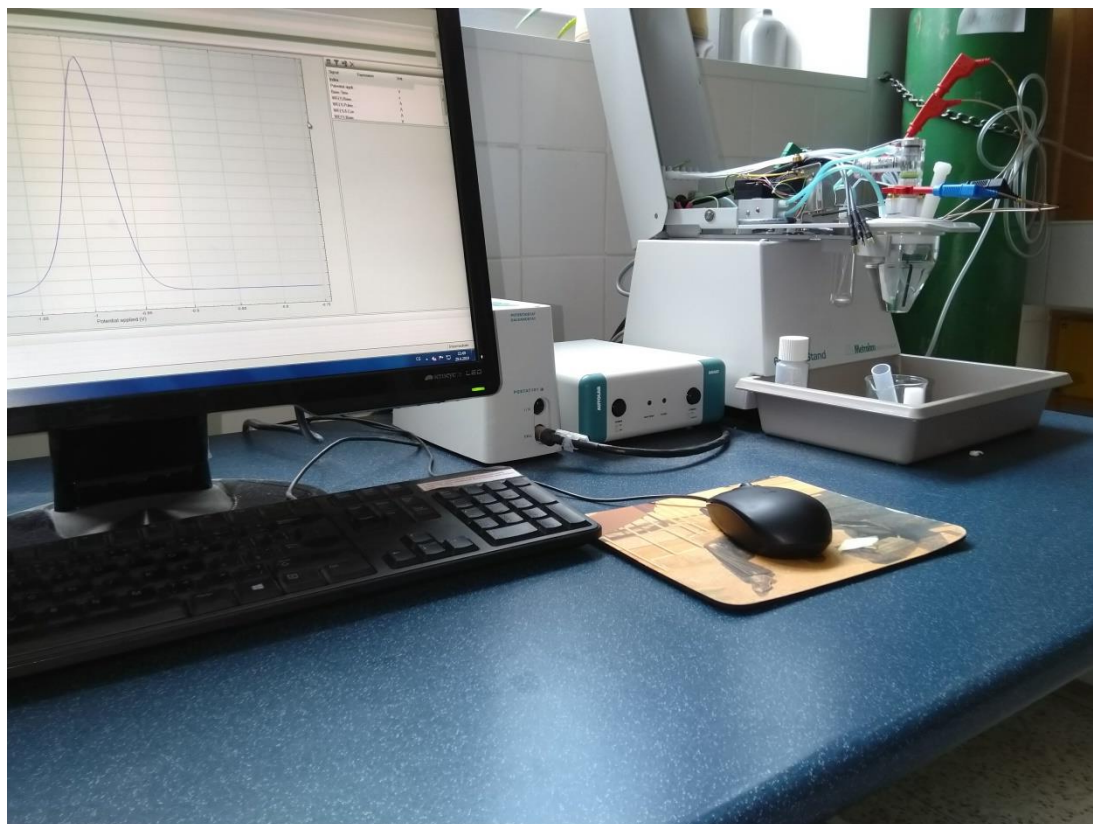
3.2 Vzorky

- Vodovodní voda FCH
- Minerální vody neperlivé značky Rajec, Korunní, Mattoni
- Nealkoholické nápoje – džus Cappy, 100% jablečná šťáva Kubík, multivitaminový džus Happy Day
- Čaje – Babička Růženka, Sedmero bylin; Pickwick, Earl Grey
- Alkoholické nápoje – víno Muškát, Bzenec; víno Ryzlink rýnský, Bzenec; destiláty anonymního původu (slivovice, meruňkovice, špendlíkovice, destilát z více druhů ovoce)
- Produkty z obilovin – Předměřická celozrnná mouka pšeničná, Předměřická krupice, Cornflakes Emco, ovesné vločky Emco

3.3 Přístroje

- Přístroj 663 VA Stand od firmy Metrohm + přístroj Autolab potentiostat od firmy Metrohm
- Mikrovlnný vysokotlaký systém Enthos EAS od firmy ChromSpec
- Digitální analytické váhy FX-40 od firmy AND
- Přístroj Milli-Q Academic od firmy Millipore

Přístroje 663 VA Stand od firmy Metrohm a Autolab potentiostat od firmy Metrohm jsou představeny na Obrázku 7. Použitá metoda je shrnuta v Tabulce 6. Mikrovlnný vysokotlaký systém Enthos EAS byl využíván za účelem mikrovlnného rozkladu, který je popsán v kapitole 3.4. Přístroj Milli-Q Academic sloužil k výrobě demineralizované ultračisté vody.



Obrázek 7: Přístroj 663 VA Stand od firmy Metrohm a Autolab potentiostat od firmy Metrohm

Tabulka 6: Nastavení a parametry přístroje 663 VA Stand od firmy Metrohm

| | |
|----------------------|----------|
| Working electrode | SMDE |
| Equilibration time | 5 s |
| Purge time | 200 s |
| Drop size | 3 |
| Condition potencial | 0 V |
| Deposition potencial | -1,15 V* |
| Deposition time | 60 s |
| Pulse amplitude | 0,05 V |
| Start potencial | -1,15 V* |
| End potencial | 0,05 V |
| Voltage step | 0,005 V |
| Voltage step time | 0,5 s |

*Hodnota „deposition potencial“ a „start potencial“ byla u vybraných vzorků během měření modifikována na hodnotu $-0,8$ V. Důvodem této změny byla vysoká hodnota signálu pravděpodobně v důsledku rušivých vlivů matrice.

3.4 Mikrovlnný rozklad

V případě analýzy některých vzorků (produkty z obilovin, multivitaminový džus Happy Day) byl proveden mikrovlnný rozklad pomocí mikrovlnného vysokotlakého systému Enthos EAS. Nejprve byly naváženy jednotlivé navážky vzorků (max 0,5 g). Tyto navážky byly převedeny do jednotlivých patron a doplněny 9 ml 65% HNO₃ a 1 ml 30% H₂O₂. Patrony byly utěsněny a seskládány příslušnými komponenty a vloženy do přístroje, kde byl nastaven vhodný, softwarem doporučený program rozkladu. Po ukončení rozkladu byly vzorky převedeny do odměrných baněk o objemu 50 ml tak, aby jeden vzorek obsažený ve 3 patronách byl převeden právě do jedné odměrné baňky o objemu 50 ml. Odměrné baňky byly následně doplněny demineralizovanou ultračistou vodou. 25 ml takto získaných roztoků bylo povařeno, aby unikly pro toto stanovení nežádoucí oxidy dusíku. Po odpaření byly roztoky převedeny do odměrných baněk o objemu 25 ml a doplněny destilovanou vodou. Z odměrných baněk bylo ke stanovení použito vždy 15 ml roztoku vzorku po rozkladu, ke kterému bylo přidáno 5 ml octanového pufru o složení kyselina octová o koncentraci 2 mol/dm³ a amoniak o koncentraci 1 mol/dm³. Prázdné patrony po rozkladu byly opět naplněny 5 ml 65% HNO₃ a 5 ml demineralizované vody, utěsněny, seskládány a vloženy do přístroje, kde byl nastaven čistící program. Po ukončení tohoto programu byly vymyty demineralizovanou ultračistou vodou.

3.5 Vliv pufru na stanovení

Pufr, neboli také tlumivý roztok, je využíván za účelem udržení stálého pH prostředí. V této práci bylo použito více pufrů rozdílného pH a byl sledován jejich vliv na analýzu. K 20 ml roztoku obsahujícího zinek o koncentraci 200 µg/dm³, měď o koncentraci 100 µg/dm³, olovo o koncentraci 10 µg/dm³ a kadmium o koncentraci 3 µg/dm³ byl přidán 1 ml octanového pufru o pH 4,6; 0,2 ml KCl o koncentraci 3 mol/dm³ a byla provedena analýza. Poté byl nahrazen použitý pufr octanem sodným o koncentraci 2 mol/dm³ (pH 8,1) a kyselinou octovou o koncentraci 1 mol/dm³ (pH 2,3) a roztoky byly opět zanalyzovány. Nakonec byly porovnány intenzity signálů.

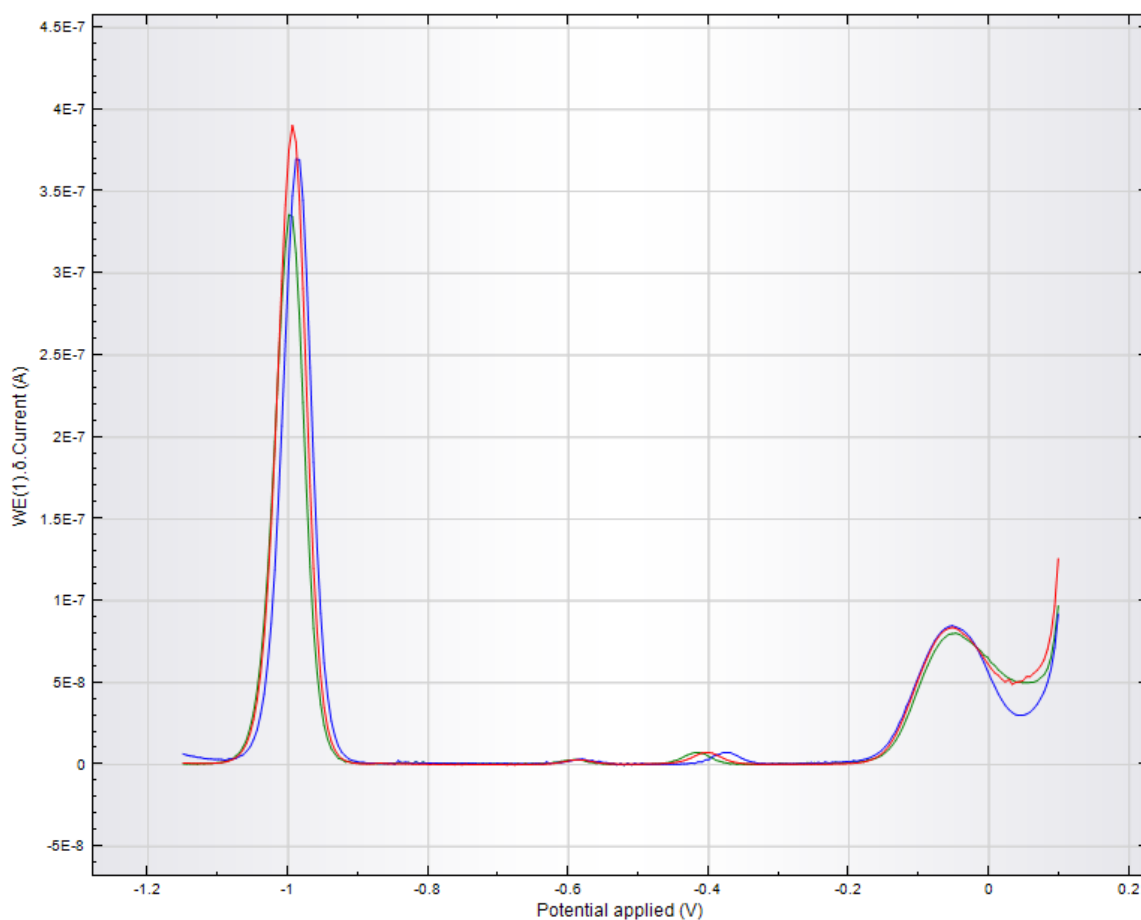
3.6 Kalibrace

Pro sestavení kalibrační křivky byly nejprve připraveny jednotlivé zásobní roztoky měřených mikroelementů. Byl připraven zásobní roztok zinku o koncentraci 100 mg/dm³, zásobní roztok mědi o koncentraci 10 mg/dm³, 2 zásobní roztoky olova o koncentraci 1 mg/dm³ a 10 mg/dm³ a zásobní roztok kadmia o koncentraci 1 mg/dm³. Z takto připravených zásobních roztoků byly sestaveny jednotlivé body kalibrační křivky. V případě zinku byl rozsah kalibrační křivky v koncentračním rozsahu 0-500 µg/dm³, v případě mědi 0-250 µg/dm³, v případě olova 0-50 µg/dm³ a v případě kadmia 0-10 µg/dm³. Pro analýzu všech bodů byl použit stejný postup, kdy bylo použito 20 ml směsného kalibračního roztoku, 1 ml octanového pufru a 0,2 ml KCl o koncentraci 3 mol/dm³. Parametry nastavení pro analýzu jsou shrnuty v Tabulce 6. Kalibrační křivky byly sestaveny jako závislost výšky píku signálu na koncentraci daného mikroelementu. Současně byl proměřen i slepý pokus, který následně posloužil k výpočtu hodnot LOD a LOQ.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Výsledky vlivu pufru na stanovení

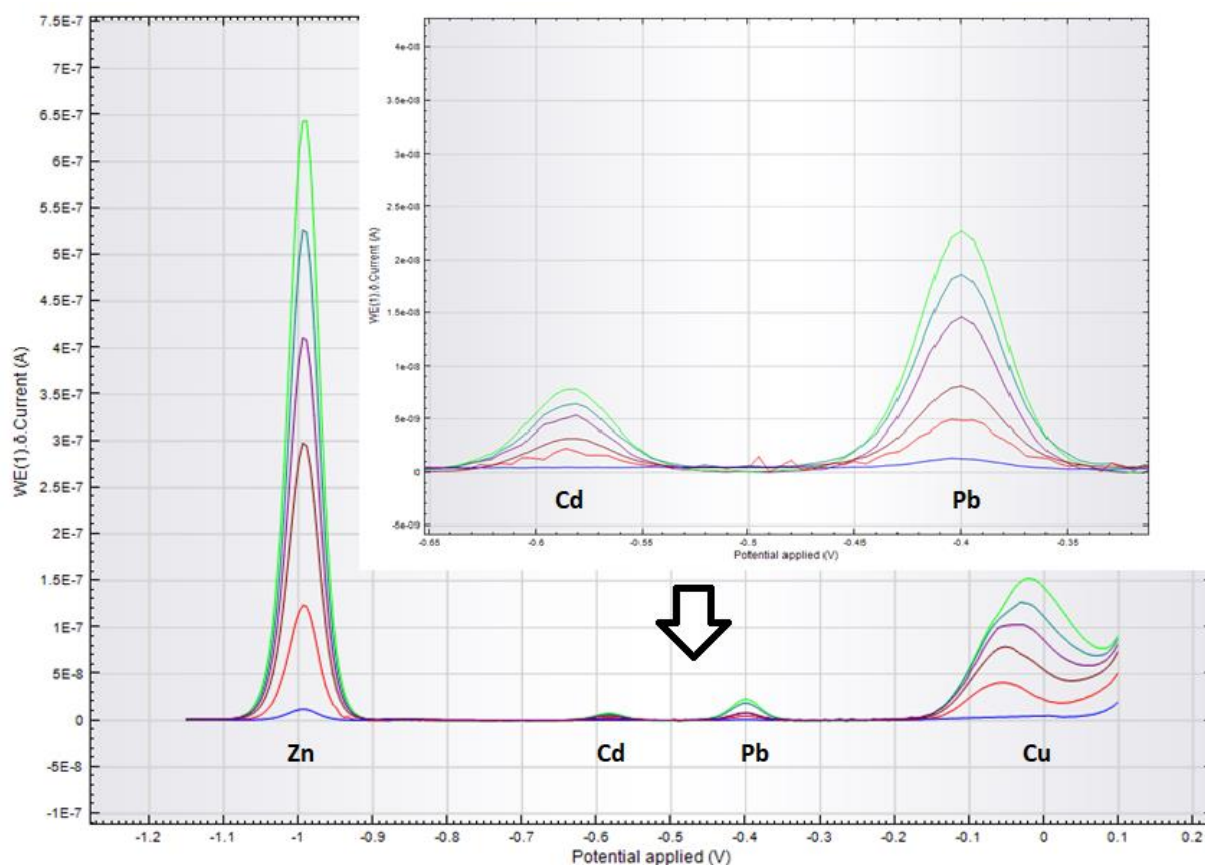
Aby bylo dosaženo co nejlepších výsledků měření, byly proměřeny tři pufrы rozdílného pH a byl sledován jejich vliv na analýzu. Pufrы byly vybrány dle aplikačních listů a odborných publikací [43]. Červeně označená křivka na Obrázku 9 představuje záznam pro octanový pufr o pH 4,6; zelená křivka zastupuje octan sodný o pH 8,1 a modrá křivka zastupuje kyselinu octovou o pH 2,3. Podle přiloženého grafu na Obrázku 8 bylo zjištěno, že červeně označený pufr vykazuje nejvyšší intenzitu signálu pro zinek, obdobné signály pro další analyty, a proto byl vybrán pro tuto práci. Tento octanový tlumivý roztok má rovněž dle teorie pufrů nejvyšší tlumivou kapacitou.



Obrázek 8: Datový výstup z přístroje 663 VA Stand pro vliv použitých pufrů na analýzu

4.2 Vyhodnocení kalibračních závislostí a limitů metody stanovení

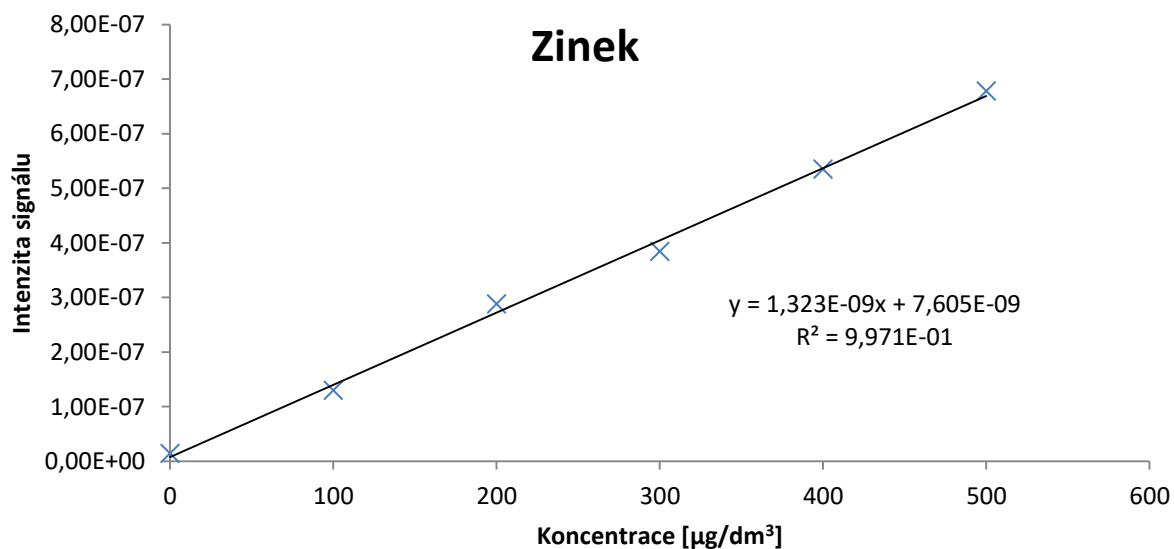
Byly změřeny a sestrojeny kalibrační křivky zinku, mědi, olova a kadmia o koncentračním rozsahu uvedeném v kapitole 3.5. Jednotlivé koncentrační rozsahy byly zvoleny dle aplikačních listů [43]. V grafu 1–4 jsou uvedeny příslušné kalibrační závislosti, rovnice regrese a hodnoty spolehlivosti. Současně byla potvrzena linearita signálu v daném koncentračním intervalu. Hodnoty LOD a LOQ byly vypočítány ze vztahů uvedených v kapitole 2.6 a jsou uvedeny v Tabulce 7. Obrázek 9 znázorňuje datový výstup z přístroje 663 VA Stand pro kalibrační křivky sledovaných mikroelementů.



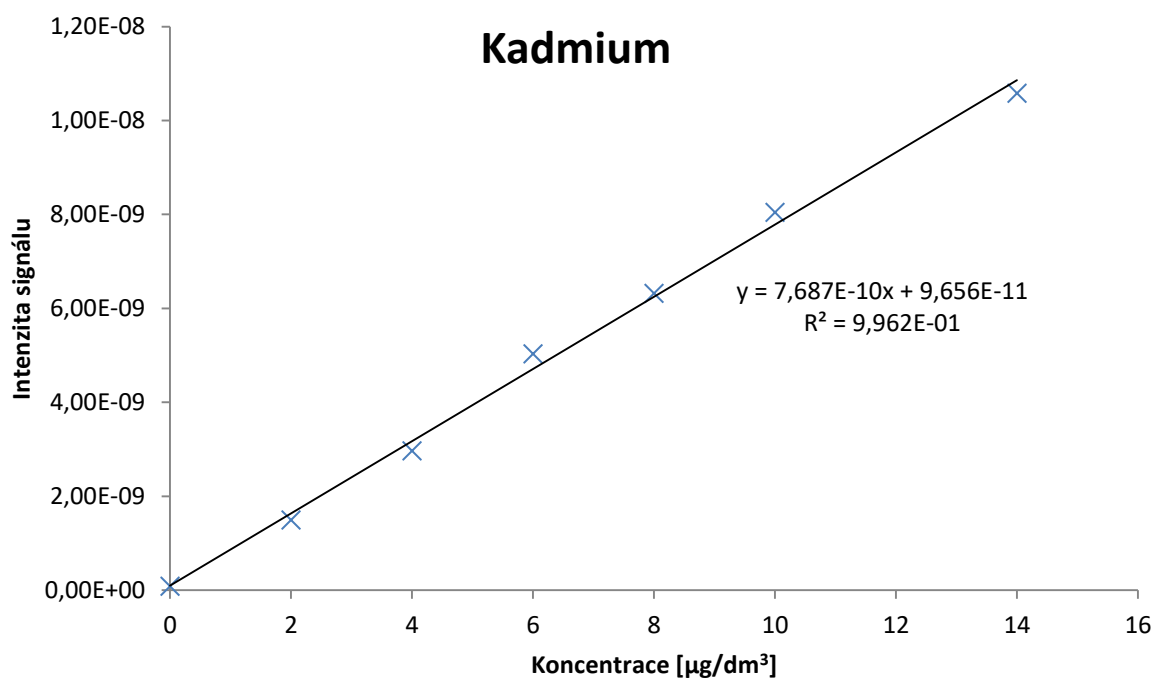
Obrázek 9: Datový výstup z přístroje 663 VA Stand pro kalibrační křivky sledovaných mikroelementů

Tabulka 7: Hodnoty LOD a LOQ metody

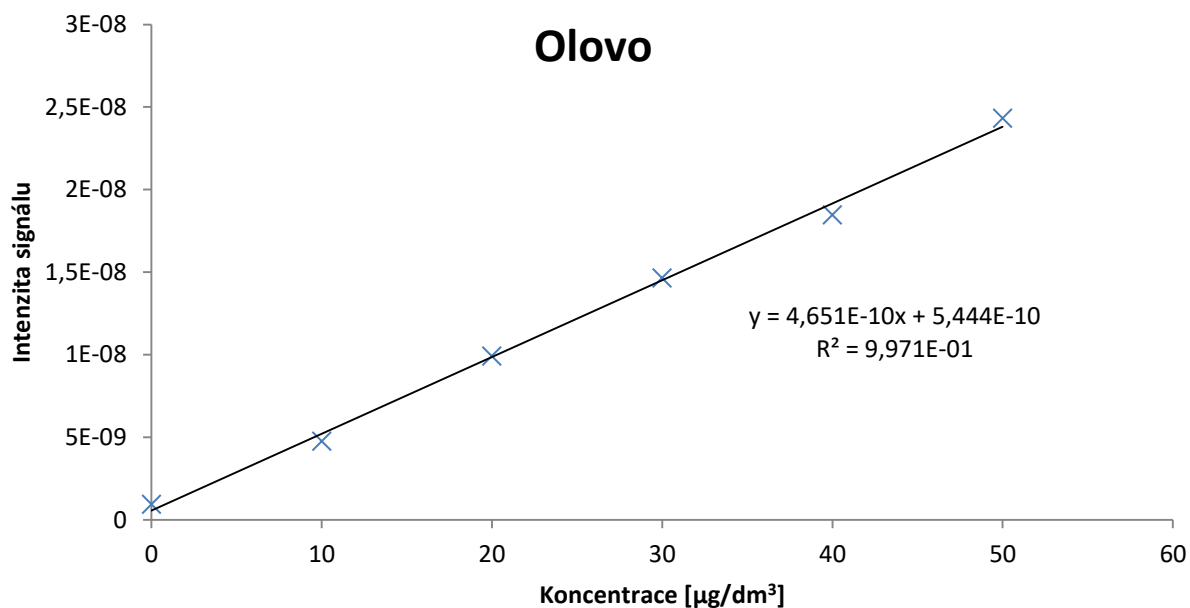
| Prvek | LOD [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] | LOQ [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Zinek | 2,7 | 8,9 |
| Kadmium | 0,2 | 0,7 |
| Olovo | 0,7 | 2,4 |
| Měď | 1,9 | 6,5 |



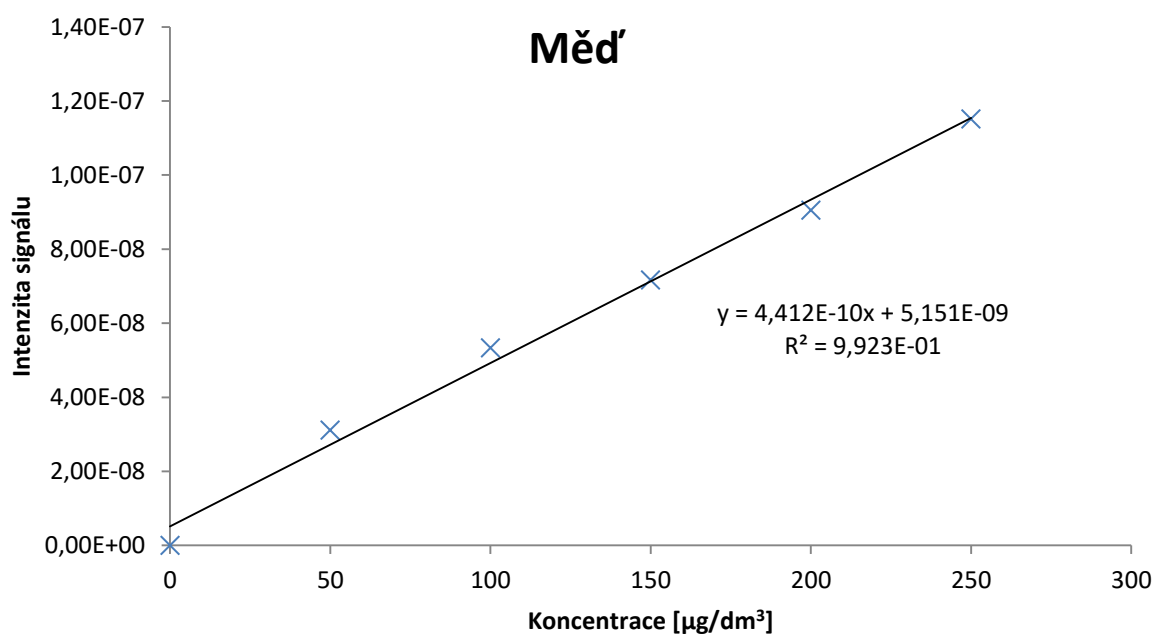
Graf 1: Kalibrační křivka zinku s koncentračním rozsahem 0-500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$



Graf 2: Kalibrační křivka kadmia s koncentračním rozsahem 0-15 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$



Graf 3: Kalibrační křivka olova s koncentračním rozsahem 0-50 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$



Graf 4: Kalibrační křivka mědi s koncentračním rozsahem 0-250 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$

4.3 Analýza reálných vzorků

4.3.1 Vzorky vody

Bylo provedeno stanovení jednotlivých vzorků vod a minerálních vod. 20 ml každého vzorku bylo převedeno do měřicí skleněné polarografické nádoby, byl přidán 1 ml octanového pufru a 0,2 ml KCl o koncentraci 3 mol/dm³. Naměřené výsledky byly vyhodnoceny metodou kalibračních křivek a jsou shrnuty v Tabulce 8 a 9.

Tabulka 8: Koncentrace jednotlivých mikroelementů ve vzorcích minerálních vod

| Vzorky vody | Zn [μg/dm ³] | Cd [μg/dm ³] | Pb [μg/dm ³] | Cu [μg/dm ³] |
|------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Voda Rajec neperlivá | < LOQ | < LOD | < LOD | < LOD |
| Voda Korunní neperlivá | 9,6 | < LOD | < LOD | < LOQ |
| Voda Mattoni neperlivá | 23,1 | < LOD | < LOQ | < LOD |

Vodovodní voda v laboratoři FCH byla měřena dvakrát. Nejprve to bylo v týdnu po skončení uzavření fakulty v důsledku karanténních opatření vyhlášených Vládou ČR, následně pak po více než jednom měsíci. Přehled těchto koncentrací je zobrazen v Tabulce 9. Důvodem původně vyšší koncentrace daných mikroelementů ve vodovodní vodě je pravděpodobně stání vody ve starším potrubí a možném uvolňování se kovů z potrubí do vody.

Tabulka 9: Koncentrace jednotlivých mikroelementů ve vzorcích vodovodní vody

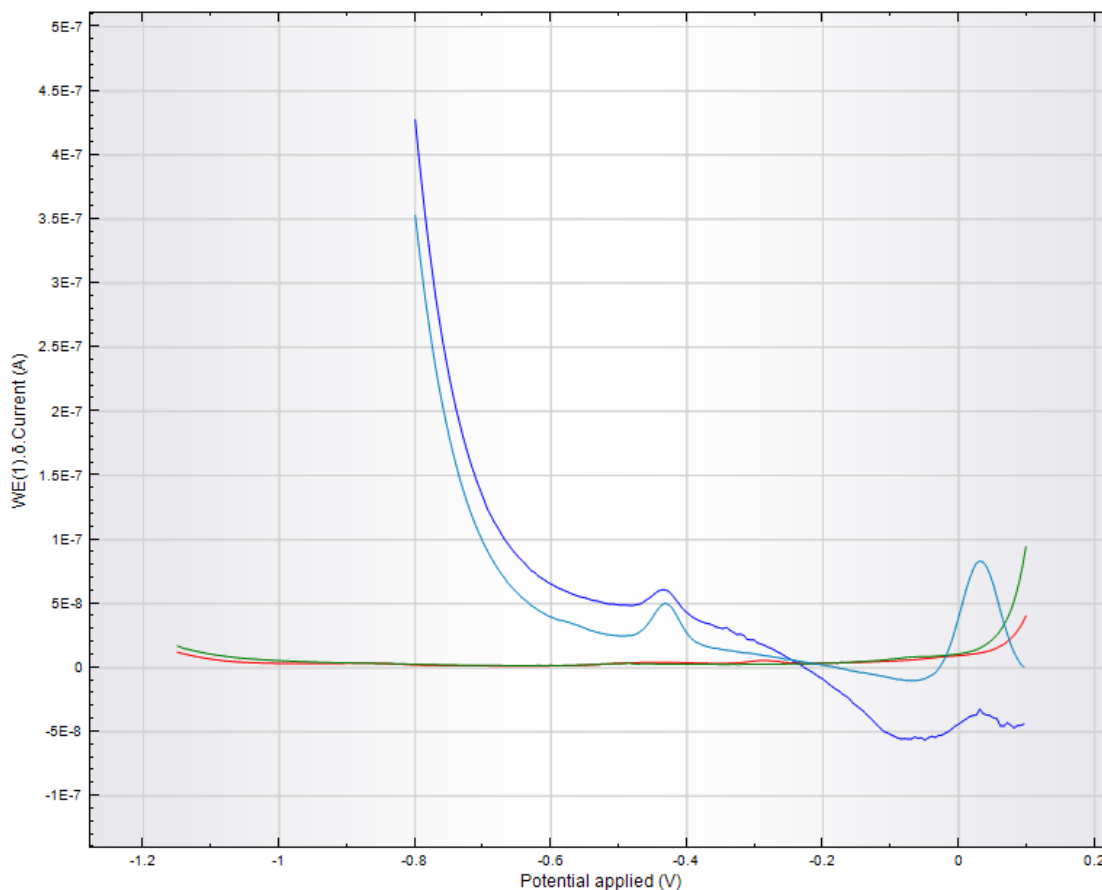
| Vzorky vody | Zn [μg/dm ³] | Cd [μg/dm ³] | Pb [μg/dm ³] | Cu [μg/dm ³] |
|--------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Voda před epidemií | 1328 | < LOD | 7,7 | 458,1 |
| Voda po epidemii | 309,4 | < LOD | 2,5 | 162,3 |

Výše zmíněné vzorky byly měřeny přímo bez úpravy. Použitá metoda je rychlá a vhodná pro toto měření. Dle Vyhlášky [44] a dalšího příloženého zdroje [45] by měla pitná voda obsahovat maximálně 1000 μg/dm³ mědi, 30 mg/dm³ zinku, 5 μg/dm³ kadmia a 10 μg/dm³ olova. Výsledky tuto Vyhlášku splňují.

4.3.2 Nealkoholické nápoje

Z nealkoholických nápojů byly analyzovány vzorky džusu Cappy, 100% jablečné šťávy Kubík a multivitaminového džusu Happy Day. V případě džusu Cappy a 100% jablečné šťávy Kubík bylo nalezeno vhodné ředění: k 15 ml vzorku bylo přidáno 5 ml octanového pufru. Multivitaminový džus Happy Day byl analyzován vícero způsoby, konkrétně s ředěním jako předchozí nápoje, po filtraci a také po mikrovlnném rozkladu. Ve vzorcích nápojů nebyl stanovován zinek. Obsahy kadmia a olova, které nejsou uvedeny v tabulce, byly pod limitem detekce, resp. limitem kvantifikace metody. Výsledky byly pro přímé stanovení vyhodnoceny metodou kalibrační křivky, po mikrovlnném rozkladu pak metodou standardního přídatku.

Na Obrázku 10 jsou zobrazeny výsledky jednotlivých analýz multivitaminového džusu Happy. Červená křivka odpovídá přímé analýze pouze s ředěním vzorku, zelená křivka analýze po filtraci a s ředěním, tmavě modrá křivka zobrazuje analýzu po mikrovlnném rozkladu a světle modrá křivka analýzu se standardním přídatkem.



Obrázek 10: Datový výstup z přístroje 663 VA Stand z analýz multivitaminového džusu Happy Day

Výsledky jsou shrnuty v tabulce 10.

Tabulka 10: Koncentrace mědi a olova ve vzorcích džusů

| Vzorky džusů | Měď [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] | Olovo [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] |
|----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| džus Cappy | 35,5 | < LOD |
| 100% jablečná šťáva Kubík | 38,1 | < LOD |
| multivitaminový džus Happy | 57,2 | 43,4 |

Džusy jsou hodnoceny jako ovocné šťávy, které jsou dle přiložených zdrojů [47] [48] prezentovány nejvyšším povoleným množstvím mědi 5000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ a olova 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Z výsledků je patrné, že jsou tyto hodnoty dodrženy.

4.3.3 Alkoholické nápoje

4.3.3.1 *Ovocné destiláty*

V této části práce byly analyzovány vzorky slivovice, meruňkovice, špendlíkovice a vzorek z více druhů ovoce. Jako optimální bylo nalezeno následující ředění: 0,5 ml každého vzorku bylo převedeno do měřicí skleněné nádoby, bylo přidáno 15,5 ml destilované vody, 5 ml octanového pufru a 0,2 ml KCl o koncentraci 3 mol/dm³. Výsledky byly vyhodnoceny přímo z kalibrační křivky a jsou shrnuty v Tabulce 11. Také u vzorků destilátů nemohl být stanoven zinek. Koncentrace kadmia a olova se nacházely pod LOD, resp. LOQ metody.

Tabulka 11: Koncentrace mědi ve vzorcích ovocných destilátů

| Vzorky destilátů | Měď [μg/dm ³] |
|-----------------------------|---------------------------|
| destilát z více druhů ovoce | 4783 |
| meruňkovice | 9421 |
| slivovice | 2995 |
| špendlíkovice | 1162 |

Vzorky ovocných destilátů mají anonymní původ. Zvýšený obsah mědi ve zmíněných destilátech je pravděpodobně způsobem měděnou aparaturou, která bývá používána při jejich výrobě.

4.3.3.2 *Vzorky vína*

Pro toto stanovení byly vybrány dva vzorky z vinařské oblasti Bzence, a to bílá vína Muškát a Ryzlink rýnský. Bylo nalezeno následující nejvhodnější ředění: 15 ml vzorku bylo převedeno do měřicí skleněné polarografické nádoby, do které bylo přidáno 5 ml octanového pufru a byla provedena analýza. Výsledky byly vyhodnoceny přímo z kalibrační křivky a jsou shrnuty v Tabulce 12.

Tabulka 12: Koncentrace daných mikroelementů ve vzorcích vína

| Vzorky vína | Zinek [μg/dm ³] | Kadmium [μg/dm ³] | Olovo [μg/dm ³] | Měď [μg/dm ³] |
|----------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| Ryzlink rýnský | 540,5 | 6,1 | < LOD | 107,3 |
| Muškát | 243 | < LOD | 11,5 | 85 |

Po nalezení vhodného ředění lze víno stanovit přímo. Podle přiloženého zdroje [46] by měl být ve víně maximální obsah zinku 5000 μg/dm³, kadmia 10 μg/dm³, olova 150 μg/dm³ a mědi 1000 μg/dm³, což bylo splněno.

4.3.4 Čaje

Pro analýzu byly vybrány 2 typy čajů: Pickwick Earl Grey a Babička Růženka Sedmero bylin. Vybrané vzorky čajů byly podrobeny mikrovláknému rozkladu a následně byly povařeny. Poté byla provedena analýza: 15 ml vzorku bylo převedeno do měřicí skleněné polarografické nádoby, do které bylo přidáno 5 ml octanového pufru. Výsledky analýzy byly získány metodou standardního přídatku a jsou shrnuty v Tabulce 13. Jak je z tabulky patrné, podařilo se u těchto vzorků stanovit pouze množství mědi. Množství kadmia a olova bylo pod LOD/LOQ, zinek nebyl stanovován.

Tabulka 13: Koncentrace mědi ve vzorcích čaje

| Vzorky čajů | Měď [mg/kg] |
|-----------------|-------------|
| Pickwick | 32,4 |
| Babička Růženka | 17,5 |

Pro černé čaje (Pickwick, Earl Grey) by měl být dle přiloženého zdroje [1] obsah mědi v rozmezí 11-33 mg/kg, což bylo splněno.

4.3.5 Produkty z obilovin

Jako produkty z obilovin byly pro tuto práci zvoleny vzorky Předměřické celozrnné mouky pšeničné, Předměřické krupice, Corn Flake Emco a ovesných vloček Emco. Všechny vzorky byly podrobeny mikrovlnnému rozkladu s následným povařením. Poté byla provedena analýza: 15 ml vzorku bylo převedeno do měřicí skleněné polarografické nádoby, do které bylo přidáno 5 ml octanového pufru. Výsledky analýzy byly získány metodou standardního přídatku a jsou shrnuty v Tabulce 14. Jak je patrné z tabulky, hodnoty množství kadmia se pohybovaly pod LOD metody; zinek nebyl stanovován.

Tabulka 14: Koncentrace daných mikroelementů ve vzorcích produktů z obilovin

| Vzorky produktů z obilovin | Pb [mg/kg] | Cu [mg/kg] |
|--------------------------------------|------------|------------|
| Předměřická celozrnná mouka pšeničná | 0,36 | 6,65 |
| Předměřická krupice | 0,08 | 3,42 |
| Corn Flake Emco | 0,15 | 5,14 |
| Ovesné vločky Emco | 0,27 | 6,67 |

Dle nařízení [47] je definován maximální obsah olova v obilovinách 0,2 mg/kg čerstvé hmotnosti. Vyšší naměřené hodnoty olova v Předměřické celozrnné mouce pšeničné a ovesných vločkách Emco jsou pravděpodobně zapříčiněny tím, že u těchto vzorků není známa čerstvá hmotnost.

5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce je zaměřena na aplikace voltametrie pro simultánní stanovení vybraných mikroelementů v potravinách a nápojích. V teoretické části byla zpracována literární rešerše zabývající se vlastnostmi a toxicitou daných mikroelementů. Následně jsou v této práci shrnuty analytické metody vhodné pro stanovení zvolených prvků v potravinách. Cílem experimentální části byla vhodná optimalizace stanovení zinku, mědi, olova a kadmia metodou rozpouštěcí voltametrie a následně stanovení těchto mikroelementů v reálných vzorcích.

Optimalizace vhodných podmínek voltametrického stanovení zahrnovala vliv použitého pufru. Bylo prokázáno, že vliv pufru není pro toto stanovení zásadní, ovšem největší intenzitu signálu a tlumivou kapacitu vykazoval octanový pufr o pH 4,6, který tvořila směs kyseliny octové o koncentraci 2 mol/dm^3 a amoniaku o koncentraci 1 mol/dm^3 . Dále byla zjišťována možnost přímého stanovení analytů ve vzorku a hledáno optimální ředění pro stanovení. U některých vzorků, pevných či s pevným podílem, bylo nutné převést vzorek do roztoku. Vzhledem k dostupnosti byl vybrán mikrovlnný rozklad s následným vařením provázeným změnou barvy analyzovaného roztoku a únikem oxidů dusíku.

Daná metoda anodické rozpouštěcí voltametrie vykazuje velmi nízké limity detekce a stanovení, které se pro čtveřici analytů pohybují v desetinách až jednotkách $\mu\text{g/dm}^3$.

Tato metoda byla použita pro analýzu náhodně vybraných reálných vzorků. Konkrétně byly analyzovány přímo nebo s vhodným ředěním vzorky vody a nealkoholické i alkoholické nápoje.

Voltametrickému stanovení vybraných mikroelementů v čaji a produktů z obilovin musel předcházet mikrovlnný rozklad, po kterém však nebylo možné z důvodu vysoké hodnoty signálu pozadí stanovit zinek.

Bylo zjištěno, že všechny analyzované nápoje a potraviny splňují, co do obsahu sledovaných mikroelementů, normy.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] VELÍŠEK, Jan a Jana HAJŠLOVÁ. *Chemie potravin*. 3. vyd. Tábor: OSSIS, 2009. ISBN 978-80-86659-17-6.
- [2] HÁLKOVÁ, Jana, Marie RUMÍŠKOVÁ a Jana RIEGLOVÁ. *Analýza potravin*. 2. vyd. Újezd u Brna: I. Straka, 2001. ISBN 80-86494-02-0.
- [3] *Trace elements as contaminants and nutrients: consequences in ecosystems and human health*. Editor M. N. V. PRASAD. Hoboken: John Wiley, 2008. ISBN 978-0-470-18095-2.
- [4] TOUŽÍN, Jiří. *Stručný přehled chemie prvků*. Brno: Masarykova univerzita, 2001. ISBN 80-210-2635-9.
- [5] JURSIK, František. *Anorganická chemie kovů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2002. ISBN 80-7080-504-8.
- [6] REMY, Heinrich. *Anorganická chemie*. 2. čes. vyd. Přeložil Vladimír MACHÁLEK, přeložil Lieselotta PAČESOVÁ, přeložil Marie ŠKOLOVÁ. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1971.
- [7] Periodická tabulka. Olovo [online]. b.r. [cit. 2019-12-02]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/82.html>
- [8] PROKEŠ, Jaroslav. *Základy toxikologie: obecná toxikologie a ekotoxikologie*. Praha: Univerzita Karlova - Nakladatelství Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1085-X.
- [9] GREENWOOD, N. N. a A. EARNSHAW. *Chemistry of the elements*. 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann, c1997. ISBN isbn0-7506-3365-4.
- [10] HORÁK, Josef, Igor LINHART a Petr KLUSOŇ. *Úvod do toxikologie a ekologie pro chemiky*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2004. ISBN 80-7080-548-X.
- [11] KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ. *Obecná a anorganická chemie*. Praha: SNTL, 1985.
- [12] KAMENÍČEK, Jiří. *Anorganická chemie*. 4. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2009. ISBN 9788024423876.
- [13] VOPRŠALOVÁ, Marie a Pavla ŽÁČKOVÁ. *Základy toxikologie pro farmaceuty*. Praha: Karolinum, 1996. ISBN 80-7184-282-6.
- [14] HARRIS, Daniel C. *Quantitative chemical analysis*. 2nd ed. New York: W.H. Freeman & Company, 1987. ISBN 0-716-71817-0.
- [15] JANČÁŘOVÁ, Irena a Luděk JANČÁŘ. *Analytická chemie*. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 2003. ISBN 80-7157-647-6.
- [16] VOLKA, Karel. *Analytická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 80-7080-227-8.
- [17] KAŇA, Antonín a Oto MESTEK. Atomová absorpční spektrometrie [online]. Praha: VŠCHT, b.r., 85 s. [cit. 2016-02-12]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/AAS.pdf>
- [18] SOMMER, Lumír. *Základy teorie analytické chemie*. Praha: SPN, 1991. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-210-0215-8.
- [19] KOSE BARAN, Eda a Sema BAGDAT YASAR. Zinc and nickel determination in liquid edible oils by FAAS after the extraction. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2012, 114, 1320–1326. DOI: 10.1002/ejlt.201100081.

- [20] ZHURAVLEV, A., A. ZACHARIA, S. GUCER, A. CHEBOTAREV, M. ARABADJI a A. DOBRYNIN. Direct atomic absorption spectrometry determination of arsenic, cadmium, copper, manganese, lead and zinc in vegetable oil and fat samples with graphite filter furnace atomizer. *Journal of Food Composition and Analysis* [online]. 2015, **38**, 62-68 [cit. 2020-03-19]. DOI: 10.1016/j.jfca.2014.10.002. ISSN 08891575. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0889157514001665>
- [21] ALPDOĞAN, Güzin. Solid phase extraction of Cu (II), Ni (II), Co (II), and Fe (III) ions in water samples using salicylaldehyde benzoylhydrazone on Amberlite XAD-4 and their determinations by flame atomic absorption spectrometry. *Toxicological & Environmental Chemistry* [online]. 2015, **98**(2), 179-188 [cit. 2020-03-19]. DOI: 10.1080/02772248.2015.1115508. ISSN 0277-2248. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02772248.2015.1115508>
- [22] BARANOWSKA, Irena. Trace Metal Determinations Using Voltammetric (DPV-HMDE) and Atomic Absorption Spectrometry (F-AAS and ET-AAS) in Bottom Sediment, Cod, Herring, and Cormorant Tissue Samples. *Polish Journal of Environmental Studies* [online]. 2015, **24**, 1911-1917 [cit. 2020-03-19]. DOI: 10.15244/pjoes/39526. ISSN 1230-1485. Dostupné z: <http://www.pjoes.com/doi/10.15244/pjoes/39526>
- [23] RUBEŠKA, Ivan a Bedřich MOLDAN. *Atomová absorpční spektrometrie*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1967. Moderní metody v chemické laboratoři.
- [24] SEHAR, Shama, Iffat NAZ, Naeem ALI a Safia AHMED. Analysis of elemental concentration using ICP-AES and pathogen indicator in drinking water of Qasim Abad, District Rawalpindi, Pakistan. *Environmental Monitoring and Assessment* [online]. 2013, **185**(2), 1129-1135 [cit. 2020-03-20]. DOI: 10.1007/s10661-012-2620-2. ISSN 0167-6369. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10661-012-2620-2>
- [25] SMIRNOVA, Svetlana V., Tatiana O. SAMARINA, Dmitry V. ILIN a Igor V. PLETNEV. Multielement Determination of Trace Heavy Metals in Water by Microwave-Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry after Extraction in Unconventional Single-Salt Aqueous Biphasic System. *Analytical Chemistry* [online]. 2018, **90**(10), 6323-6331 [cit. 2020-03-20]. DOI: 10.1021/acs.analchem.8b01136. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.8b01136>
- [26] IOANNIDOU, M. Direct determination of toxic trace metals in honey and sugars using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Talanta* [online]. 2004 [cit. 2020-03-20]. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.05.018. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914004002826>
- [27] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody. 2., upr. a dopl. vyd.* Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- [28] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.
- [29] KALVODA, Robert. *Elektroanalytická chemie životního prostředí*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1985. Ochrana životního prostředí.
- [30] ČERMÁKOVÁ, Ludmila. *Analytická chemie 2: Instrumentální analýza pro SPŠ skupiny studijních oborů technická chemie. 2., nezm.vyd.* Praha: SNTL, 1987.
- [31] PERTILE, Eva a Vladimír ČABLÍK. *Instrumentální metody analýzy*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2006. ISBN 80-248-1049-2.
- [32] ČÁSLAVSKÝ, Josef. *Voltametrie* [online prezentace]. [cit. 2020-15-04]. Dostupné z: https://moodle-archiv.ro.vutbr.cz/pluginfile.php/484323/mod_resource/content/1/ACH_II_P03.pdf

- [33] VYDRA, František, Karel ŠTULÍK a Eva JULÁKOVÁ. *Rozpouštěcí polarografie a voltametrie*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1977. Moderní metody v chemické laboratoři.
- [34] CHRISTIAN, Gary D., Purnendu K. DASGUPTA a Kevin SCHUG. *Analytical chemistry*. 7th ed. Hoboken: Wiley, c2014. ISBN 978-0-470-88757-8.
- [35] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 98/70/ES ze dne 13. října 1998 o jakosti benzínu a motorové nafty a o změně směrnice Rady 93/12/EHS, článek 3 [online]. In: *Úřední věstník*, L 350, 28.12.1998, s. 58-68. [cit. 2020-15-04]. Dostupné také z: <https://esipa.cz/sbirka/sbsrv.dll/sb?DR=SB&CP=31998L0070>
- [36] HAHBAZI, Yasser, Farhad AHMADI a Farnoosh FAKHARI. Voltammetric determination of Pb, Cd, Zn, Cu and Se in milk and dairy products collected from Iran: An emphasis on permissible limits and risk assessment of exposure to heavy metals. *Food Chemistry* [online]. 2016, **192**, 1060-1067 [cit. 2020-04-17]. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.07.123. ISSN 03088146. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814615011577>
- [37] LOCATELLI, Clinio a Giancarlo TORSI. Analytical procedures for the simultaneous voltammetric determination of heavy metals in meals. *Microchemical Journal* [online]. 2003, **75**(3), 233-240 [cit. 2020-04-28]. DOI: 10.1016/S0026-265X(03)00100-0. ISSN 0026265X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X03001000>
- [38] KHAN, Imran, Umar Jan PANDIT, Sneha WANKAR a S.N. LIMAYE. Centrifugation assisted digestion for simultaneous voltammetric determination of ultra trace metal ions in water and milk samples. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* [online]. 2017, **7**, 64-72 [cit. 2020-04-28]. DOI: 10.1016/j.enmm.2017.01.001. ISSN 22151532. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2215153217300168>
- [39] OLIVEIRA, Paulo Roberto, Alyne C. LAMY-MENDES, Edivaltrys Inayve Pissinati REZENDE, Antonio Sálvio MANGRICH, Luiz Humberto MARCOLINO JUNIOR a Márcio F. BERGAMINI. Electrochemical determination of copper ions in spirit drinks using carbon paste electrode modified with biochar. *Food Chemistry* [online]. 2015, **171**, 426-431 [cit. 2020-04-28]. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.09.023. ISSN 03088146. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814614013909>
- [40] Pokročilé praktikum z analytické chemie: Návodů k praktickým úlohám pro studenty NANALD [online]. Katedra analytické chemie, Univerzita Karlova, 2017 [cit. 2020-06-30].
- [41] Pohanka, M. (2010). Introduction to Laboratory Experiments Statistics. *MMSL*, 79(2), 60-63.
- [42] Spektrofotometrie (2. LF UK). *WikiSkripta* [online]. [cit. 2020-07-17]. Dostupné z: [https://www.wikiskripta.eu/w/Spektrofotometrie_\(2._LF_UK\)](https://www.wikiskripta.eu/w/Spektrofotometrie_(2._LF_UK))
- [43] *Metrohm* [online]. [cit. 2020-07-15]. Dostupné z: <https://www.metrohm.com/cs-cz/aplikace/>
- [44] ČESKO. Vyhláška č. 252/2004 Sb., vyhláška, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. In: *Zákony pro lidi.cz* [online]. © AION CS 2010-2020 [cit. 17. 7. 2020]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2004-252>
- [45] KENŠOVÁ, Renáta., et al., Působení zinku na živé organismy. *Journal of Metallomics and Nanotechnologies* [online]. Mendelova univerzita v Brně, **2014**(3), 29-31 [cit. 2020-07-16]. ISSN 2336-3940. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_239_nanotech/J_Met_Nano/0314/journal2.pdf

- [46] *Maximum acceptable limits of various substances contained in wine* [online]. International Organisation of Vine and Wine, 2011 [cit. 2020-07-17]. Dostupné z: <http://www.oiv.int/public/medias/2449/oiv-ma-c1-01.pdf>
- [47] NAŘÍZENÍ KOMISE (ES) č. 1881/2006 ze dne 19. prosince 2006, kterým se stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách. *Úřední věstník* [online]. 20.12.2006, (L 364), 18-19 [cit. 2020-07-21]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:364:0005:0024:CS:PDF>
- [48] ČESKO. Vyhláška č. 53/2002 Sb., Ministerstva zdravotnictví, kterou se stanoví chemické požadavky na zdravotní nezávadnost jednotlivých druhů potravin a potravinových surovin, podmínky použití látek přídatných, pomocných a potravních doplňků. In: *Zákony pro lidi.cz* [online]. © AION CS 2010-2020 [cit. 22. 7. 2020]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2002-53>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

| | |
|---------|--|
| AAS | Atomová absorpční spektrometrie |
| F-AAS | Plamenová atomová absorpční spektrometrie |
| ET-AAS | Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací |
| AES | Atomová emisní spektrometrie |
| ICP-AES | Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem |
| F-AES | Plamenová atomová emisní spektrometrie |
| DME | Rtuťová kapková elektroda |
| RDE | Rotující disková elektroda |
| SMDE | Statická rtuťová kapková elektroda |
| HMDE | Visící rtuťová kapková elektroda |
| MFE | Rtuťová filmová elektroda |
| NPV | Normální pulzní voltametrie |
| DPP | Diferenční pulzní polarografie |
| DPV | Diferenční pulzní voltametrie |
| ERA | Elektrochemická rozpouštěcí analýza |
| ASV | Anodická stripovací voltametrie |
| CSV | Katodická stripovací voltametrie |
| LOD | Mez detekce |
| LOQ | Mez stanovitelnosti |
| DPASV | Diferenční pulzní anodická stripovací voltametrie |
| DPAdSV | Diferenční pulzní adsorpční stripovací voltametrie |