

Metody pro měření malých koncentrací šestimocného chromu

Bc. Lukáš Vašut

Diplomová práce
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta aplikované informatiky

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lukáš Vašut**
Osobní číslo: **A13335**
Studijní program: **N3902 Inženýrská informatika**
Studijní obor: **Bezpečnostní technologie, systémy a management**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Metody pro měření malých koncentrací šestimocného chromu**
Téma anglicky: **Methods for Measuring Small Concentrations of Hexavalent Chromium**

Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se s problematikou šestimocného chromu.
2. Uveďte vlivy sloučenin trojmocného a šestimocného chromu na lidský organismus. Uvažte jejich toxicitu a karcinogenitu.
3. Nastudujte a popište vliv sloučenin chromu na životní prostředí.
4. Zpracujte povolené limity pro výskyt sloučenin chromu v různých složkách pracovního a životního prostředí.
5. Provedte literární studii metod pro měření malých koncentrací šestimocného chromu.
6. Přehledně metody zpracujte včetně jejich detekčních limitů a vhodnosti pro konkrétní materiály.
7. Provedte spektroskopické měření na vybraných vzorcích a získaná data zhodnotte.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. KOLOMAZNÍK, Karel, et al. Leather wastepotential threat to human health, and a new technology of its treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160.2: 514-520.
2. VAŠKOVÁ, Hana. Impact of hexavalent chromium in leather goods and chrome-tanned waste on human health and to the environment. *International Journal of Mathematical Models and Methods in Applied Sciences*. 2013, 7.5: 576-583. ISSN 1998-0140.
3. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for chromium [online]. Dostupné z: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf>.
4. National Institute for Occupational Safety and Health, Comments to OSHA [online]. 2002. Dostupné z: http://www.cdc.gov/niosh/topics/hexchrom/pdfs/crvi_niosh_osh.pdf.
5. MAREČEK, R., PLAČEK, L. Speciální analýza pomocí IC-ICP-MS sňatek z lásky i z rozumu. *Chemagazín*. 2014, 6: 22.
6. DAI, Jun; REN, FengLian; TAO, ChunYuan. Adsorption of Cr (VI) and speciation of Cr (VI) and Cr (III) in aqueous solutions using chemically modified chitosan. *International journal of environmental research and public health*. 2012, 9.5: 1757-1770.
7. ČSN ISO 11083 Jakost vod. Stanovení chromu(VI). Spektrofotometrická metoda s 1,5-difenyلكarbazidem. Praha: Český normalizační institut, 1995.

Vedoucí diplomové práce: **Mgr. Hana Vašková, Ph.D.**
Ústav elektroniky a měření

Datum zadání diplomové práce: **5. února 2016**

Termín odevzdání diplomové práce: **16. května 2016**

Ve Zlíně dne 5. února 2016



doc. Mgr. Milan Adámek, Ph.D.
děkan



doc. RNDr. Vojtěch Křesálek, CSc.
ředitel ústavu

Jméno, příjmení: Lukáš Vašut

Název bakalářské/diplomové práce: Metody pro měření malých koncentrací šestimocného chromu

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k prezenčnímu nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen v příruční knihovně Fakulty aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen připouští-li tak licenční smlouva uzavřená mezi mnou a Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně s tím, že vyrovnání případného přiměřeného příspěvku na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše) bude rovněž předmětem této licenční smlouvy;
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na diplomové/bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně, dne 17. 5. 2016


.....
podpis diplomanta

ABSTRAKT

Předmětem diplomové práce je problematika šestimocného chromu (CrVI), který je považován za toxický prvek. Jedním ze způsobů vzniku CrVI je oxidace trojmocné varianty chromu (CrIII), který je součástí řady předmětů, jež jsou v běžném kontaktu s lidským organismem.

Teoretická část je zaměřena na obecnou charakteristiku chromu a jeho sloučenin. Zdravotním rizikům pro lidský organismus, které plynou z přímého kontaktu s CrVI je věnována samostatná kapitola, další část popisuje výskyt chromu v životním prostředí a zpracování povolených limitů.

V praktické části jsou vypracovány metody pro měření malých koncentrací šestimocného chromu a její poslední část obsahuje popis provedené experimentální analýzy vybraných vzorků pomocí Ramanovy spektroskopie.

Klíčová slova: šestimocný chrom, zdravotní rizika, karcinogen, metody měření, Ramanova spektroskopie

ABSTRACT

Abstrakt ve světovém jazyce:

The diploma thesis deals with hexavalent chromium (CrVI), which is considered to be a toxic element. Trivalent chromium (CrIII), which can be found in many consumer products, changes to CrVI by oxidation.

The theoretical part in general focuses on chromium, chromium compounds and health risks related to an exposure to it. In case of exposure to chromium, this can cause serious health impacts. Following part describes its occurrence in the environment and its authorized limits.

The practical part presents a research focused on selecting proper analytical methods used for various materials. Experimental analysis of selected samples is included.

Keywords: hexavalent chromium, health risks, carcinogen, methods for measuring, Raman spectroscopy

Děkuji tímto Mgr. Haně Vaškové, Ph.D. za odborné vedení při vypracování diplomové práce, za pečlivé posouzení, podnětné připomínky a metodické rady, které mi byly poskytnuty v průběhu zpracování.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická, nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	3
I TEORETICKÁ ČÁST	4
1 OBECNÁ CHARAKTERISTIKA CHROMU A JEHO SLOUČENIN	5
1.1 VÝSKYT CHROMU	5
1.2 VLASTNOSTI CHROMU	5
1.3 VYUŽITÍ CHROMU	6
1.4 SLOUČENINY CHROMU	6
1.4.1 Sloučeniny trojmocného chromu	7
1.4.2 Sloučeniny šestimocného chromu	8
2 VLIV SLOUČENIN TROJMOCNÉHO A ŠESTIMOCNÉHO CHROMU NA LIDSKÝ ORGANISMUS	9
2.1 TROJMOCNÝ CHROM.....	9
2.2 ŠESTIMOCNÝ CHROM.....	9
2.3 ZPŮSOBY PRONIKÁNÍ DO ORGANISMU:	11
2.3.1 Dýchací cesty	11
2.3.2 Kůže	12
2.3.3 Trávicí ústrojí	12
2.4 STANOVENÍ CHRÓMU V BIOLOGICKÉM MATERIÁLU	12
2.5 PREVENCE	13
3 VÝSKYT SLOUČENIN CHROMU V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ	14
3.1 VODA	15
3.2 PŮDA.....	15
3.3 VZDUCH	16
4 LIMITY	17
4.1 PRÁVNÍ PŘEDPISY PRO PRACOVNÍ PROSTŘEDÍ	17
4.2 PRÁVNÍ PŘEDPISY PRO ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ	19
II PRAKTICKÁ ČÁST	22
5 METODY PRO MĚŘENÍ MALÝCH KONCENTRACÍ	23
5.1 ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE	23
5.2 ICP-MS.....	24
5.3 SESTAVA PRO SPECIAČNÍ ANALÝZU IC-ICP-MS	25
5.3.1 Iontový chromatograf ICS-5000	26
5.3.2 Hmotnostní spektrometrie ICAP Q	26
5.4 ICP-OES	26
5.4.1 Využití	27
5.5 UV-VIS SPEKTROFOTOMETRICKÁ METODA	29
5.5.1 Princip metody	29
5.5.2 Podstata experimentu	29
5.5.3 Postup experimentu	29
5.5.4 Rušivé elementy	30
5.5.5 Protokol k experimentu	30

5.6	RAMANOVA SPEKTROSKOPIE.....	30
5.6.1	Princip Ramanovy spektroskopie.....	31
5.6.2	Výhody a nevýhody Ramanovy spektroskopie.....	31
5.6.3	Základní schéma Ramanovy spektroskopie.....	32
5.7	METODA PRO URČENÍ CrVI ZA POUŽITÍ CHEMICKY MODIFIKOVANÉHO CHITOSANU.....	33
5.8	XPS FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE.....	33
5.8.1	Aplikace:.....	34
5.9	XRD RENTGENOVÁ DIFRAKCE.....	35
5.10	XANEX MIKRORENTGENOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROSKOPIE.....	37
5.11	ZHODNOCENÍ UVEDENÝCH METOD.....	38
6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	39
6.1.1	Instrumentace.....	39
6.1.2	Experimentální část.....	39
6.1.3	Experimentální část pro identifikaci chromu.....	40
6.1.4	Zhodnocení použití Ramanovy spektroskopie.....	43
	ZÁVĚR.....	44
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	46
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	50
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	51
	SEZNAM TABULEK.....	52

ÚVOD

V dnešní době existuje nespočet nebezpečných kovů, které mohou negativně ovlivnit zdraví člověka. Těžké kovy se řadí díky svým toxickým účinkům a rozsáhlému průmyslovému využití mezi nejvíce sledované látky v životním a pracovním prostředí.

Životní prostředí je v současné době neúměrně zatěžováno stále větším množstvím vznikajících odpadů. Míra ohrožení životního prostředí se pak odvíjí od obsahu kontaminujících látek. V řadě průmyslových procesů je produkován odpad, který obsahuje toxické látky v rozpuštěné nebo pevné formě. Toxickými kovy jsou označovány kovy s výrazně škodlivým účinkem na lidské zdraví a ostatní složky ekosystémů v případě, kdy jejich koncentrace překročí určitou mez. Souhrnným názvem těžké kovy označujeme skupinu ekotoxikologicky významných kovů s vysokou hustotou, do které patří i chrom.

Chrom je v nepatrném množství konstantně obsažen v těle a má svou důležitost, zasahuje do metabolismu cukrů a tuků. Účinky chromu se odvíjejí od jeho mocenství. Varianta šestimocného chromu v přímém kontaktu s lidským organismem může způsobit vážná zdravotní rizika, byly prokázány senzibilizační, dráždivé a karcinogenní účinky. Zjištění druhu a závažnosti zdravotních rizik je důležité především pro osoby, které jsou zaměstnány v takovém pracovním prostředí, kde se uplatňují chrom a jeho sloučeniny.

V přírodě se chrom vyskytuje převážně v různých sloučeninách, čistý se v přírodě nevyskytuje. Hlavní problém výskytu sloučenin obsahujících šestimocný chrom představují průmyslová odvětví, kde jsou chrom a jeho sloučeniny používány a při jejichž provozu vzniká varianta šestimocného chromu. Tato skutečnost je základem pro jistý koloběh toxických látek v prostředí, který může mít negativní dopad na lidskou populaci, zvířata a životní prostředí. Je proto nutné těmto negativním účinkům zabránit. V dnešní době existuje řada analytických metod, které tyto zvýšené či nepřípustné koncentrace mohou odhalit. Ramanova spektroskopie je jednou z efektivních metod, která slouží k identifikaci materiálů pomocí Ramanových spekter, která jsou charakteristická pro jednotlivou příslušnou látku. Tato perspektivní metoda pro měření malých koncentrací chromu není běžně používána a její aplikovatelnost na sloučeniny chromu musí být ještě prověřena.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 OBECNÁ CHARAKTERISTIKA CHROMU A JEHO SLOUČENIN

1.1 Výskyt chromu

Chrom byl objeven v roce 1798 Vaquelinem v sibiřském nerostu krokoitu a pojmenován podle výrazné barevnosti svých sloučenin. Volný chrom byl nalezen pouze v meteoritech, jinak se v přírodě vyskytuje pouze ve sloučeninách. Z minerálů je nejvýznamnější chromit, z dalších nerostů zasluhují zmínky krokoit $[\text{PbCrO}_4]$, melanchroit, vaquelinit, uvarovit a pyrop. V trojmocné formě je biogenním prvkem, který se významným způsobem podílí na metabolismu cukrů. Toxické vlastnosti, zejména alergenní a karcinogenní účinky jsou přičítány především jeho šestimocné formě.[1]

1.2 Vlastnosti chromu

Chrom je modrostříbrný, lesklý, tvrdý a křehký kov. Chrom je nejtvrdší ze všech kovů, podle Mohsovy stupnice dosahuje tvrdost chromu hodnoty 8,5. Patří do VI. B skupiny periodické tabulky, mezi tzv. přechodné kovy a s tím souvisejí i jeho fyzikální a chemické vlastnosti. [1]

Vyskytuje se ve všech oxidačních stavech od -II do VI, ale pouze stavy 0 (kovový chrom), II, III a VI jsou běžné. Ve sloučeninách se vyskytuje především ve formě dvoumocného, trojmocného a šestimocného chromu. Za normální teploty je chrom značně chemicky odolný a stálý. Má vysoký bod tání při teplotě 1875-1907 °C a bod varu o teplotě 2672 °C. Toxický je pro vodní flóru, faunu a živočichy.[1]

Je dobrým vodičem tepla a elektrického proudu, snadno tvoří slitiny a komplexní sloučeniny (v důsledku přítomnosti většího počtu valenčních elektronů), které jsou stabilní a barevné. Další fyzikální a chemické vlastnosti jsou uvedeny v Tab. 1.:

Tab. 1. Fyzikální a chemické vlastnosti chromu.[1]

Chemická značka	Cr
Atomové číslo	24
Atomová hmotnost	51,996
hustota [g. cm ⁻³]	7,19
hustota při teplotě tání [g. cm ⁻³]	6,3
elektronegativita	1,66
elektronová konfigurace	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
tepelná vodivost [W.m ⁻¹ K ⁻¹]	93,9
elektrická vodivost [S. m ⁻¹]	7,9.106
tvrdost podle Mohse	8,5
tvrdost podle Vickerse [MPa]	1060
tvrdost podle Brinella [MPa]	1120

1.3 Využití chromu

Největší využití chromu najdeme v metalurgickém průmyslu, především při výrobě vysoce kvalitní oceli. Obsah chromu ve slitině určuje tvrdost a mechanickou odolnost. Chroma jeho sloučeniny nalézají tedy uplatnění při výrobě nerezavějící oceli a v řadě dalších průmyslových odvětví, např. při čištění povrchů výrobků z jiných kovů, při pochromování kovů, svařování, při výrobě barev a pigmentů, v procesu zpracovávání kůží a ochraně dřeva. V menším množství se chrom používá v inhibitech koroze a rzi a v náplních domácích tiskáren. Největší světové zásoby chromu jsou v Jihoafrické republice, která vyrábí přibližně polovinu veškeré světové produkce tohoto kovu. Dalšími významnými producenty chromu jsou Kazachstán, Indie a Turecko.[2,3]

1.4 Sloučeniny chromu

Ve sloučeninách se chrom vyskytuje v mocenství CrII, CrIII a CrVI, výjimečně se setkáme i se sloučeninami CrIV a CrV. Ve sloučeninách je chrom nejstálější v oxidačním stavu III. Sloučeniny obsahující chrom s oxidačním číslem VI (chromany a dichromany), vykazují silné oxidační účinky, naopak chrom v oxidačním stavu II vykazuje silné redukční vlastnosti. V jedovatosti sloučenin chromu jsou velmi značné rozdíly, které jsou zřetelně

vázány na to, v jaké valenci v nich chrom vystupuje. Účinky sloučenin CrII a CrIII na zdraví člověka jsou malé, účinky sloučenin CrVI jsou velmi závažné.[2,1]

1.4.1 Sloučeniny trojmocného chromu

Jsou neomezeně stálé a charakteristické zeleným zbarvením.

Rozdělení sloučenin:

- Oxid chromitý Cr_2O_3 :
 - inertní látka - nerozpouští se ve vodě, v kyselinách a ani v zásadách,
 - využití v laboratoři se velmi často připravuje efektivní reakcí, tepelným rozkladem dichromanu amonného.
- Hydroxid chromitý $\text{Cr}(\text{OH})_3$:
 - je šedozeleň sraženina, která vzniká reakcí chromitých kationů s hydroxidovými aniony,
 - využití v laboratoři, reakcí s oxidačními činidly se připravují chromany.
- Chlorid chromitý CrCl_3 :
 - je v bezvodém stavu červenofialová látka,
 - využití jako prekurzor pro velké množství sloučenin – bis (benzen)chrom, analog ferrocenu.
- Síran chromitý $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$:
 - je anorganická látka rozpustná ve vodě,
 - tato látka se vyrábí reakcí kovového chromu s kyselinou sírovou,
 - vytváří různě barevné hydráty, nejčastěji dodekahydrát a oktadekahydrát,
 - využívá se při elektrolytickém pokovování.

1.4.2 Sloučeniny šestimocného chromu

Rozdělení sloučenin:

- Oxid chromový CrO_3 :
 - jedná se o červenou až hnědou pevnou látku s velice silnými oxidačními schopnostmi, díky kterým je schopna zapalovat při kontaktu některé organické látky,
 - je silně karcinogenní a nebezpečnou látkou pro životní prostředí,
 - využívá se v organické syntéze k oxidaci alkoholů na aldehydy a ketony a k pochromování předmětů.
- Dichroman draselný $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:
 - používá v analytické chemii jako primární oxidimetrický standard pro titrace,
 - využívá jako oxidační činidlo v reakcích.
- Chroman olovnatý PbCrO_4 :
 - je sloučenina kyseliny chromové a olova,
 - využívá se pro výrobu pigmentů a barviv, detergentů, směsí na odbarvování vlasů, fotocitlivých materiálů, pyrotechnických směsí nebo k restaurování historických předmětů.

2 VLIV SLOUČENIN TROJMOCNÉHO A ŠESTIMOCNÉHO CHROMU NA LIDSKÝ ORGANISMUS

Chrom je důležitým stopovým prvkem pro lidský organismus. Má důležitou roli v aktivitách některých enzymů. Zasahuje do rozkladu enzymů a jejich přeměny na energii a tvorby některých tuků. Účinkuje společně s insulinem a je tak nezbytný pro schopnost organismu využít cukr. V potravinách se nachází jako trojmocný. Řada potravin obsahuje stopové množství chromu. Z potravin obsahujících chrom můžeme vyjmenovat např. celá zrna obilnin, pivovarské kvasnice, mořské plody, brambory. Biologické účinky chromu jsou silně závislé na mocenství, v kterém se dostává do organismu.

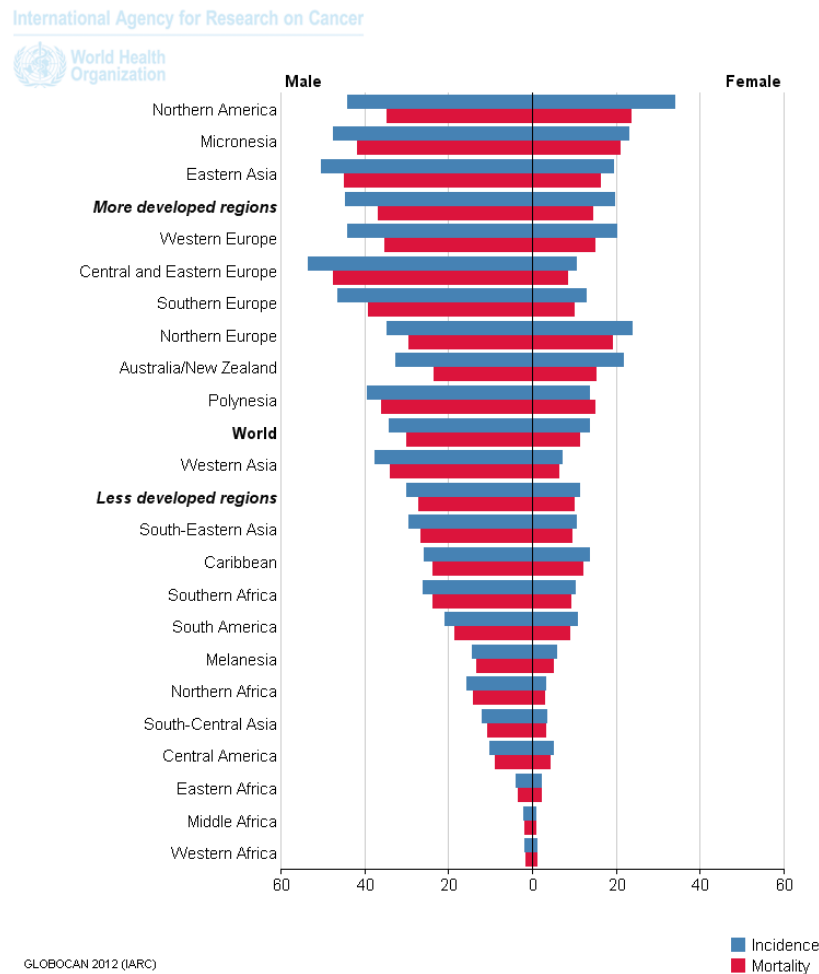
2.1 Trojmocný chrom

Pokládáme jej za pozitivní pro náš organismus. Pomáhá udržovat metabolismus glukózy, cholesterolu a tuků. Trojmocný chrom je zdraví prospěšný do určitého množství, při vyšších dávkách může způsobit zvýšený rozsah metabolických reakcí v těle. Doporučená denní dávka nebyla stanovena, ale průměrný denní příjem se pohybuje u dospělého jedince mezi 80 až 180 mikrogramy.

Účinky sloučenin trojmocného chromu nejsou tak závažné jako účinky sloučenin jeho šestimocné formy, místně vyvolávají podráždění kůže u citlivých osob.[4]

2.2 Šestimocný chrom

Vyskytuje se přirozeně vzácně, je obsažen v tabákovém kouři, jeho sloučeniny jsou považovány za nejtoxičtější. Lokálně působí korosivně, mají alergizující a karcinogenní účinek. Je prokázán zvýšený výskyt karcinomu plic u osob zaměstnaných v průmyslu na výrobu a zpracování sloučenin chromu (chromanů, dvojchromanů)[4]. Rakovina plic se stala nejčastěji vyskytovaným druhem rakoviny v celosvětovém měřítku v několika posledních dekádách. Je odhadováno 1,8 miliónů nových případů v roce 2012 (12,9% z celkového počtu). Celosvětově je také rakovina plic nejčastější příčinou smrti (19,4% z celkového počtu).[9]



Obr. 1. Incidence a mortalita karcinomu plic v roce 2012.[9]

Z grafického znázornění na Obr. 1. je patrný častější výskyt rakoviny plic u mužů než žen celosvětově. U mužů v České republice je rakovina plic nejčastějším nádorovým onemocněním. Tvoří kolem 22% všech nově vzniklých zhoubných nádorů. Ročně rakovinou plic onemocní více než 4500 mužů. U žen tvoří rakovina plic asi 5 % všech nově vzniklých nádorů, ročně zhruba 1400 případů. Mezi rizikovými faktory se mimo jiné uvádí chemické látky a v jejich výčtu také chrom. Důkazy existence spojitosti mezi expozicí chromu a rakoviny plic jsou nejsilnější v datech mortality (úmrtnost-podíl zemřelých z určité skupiny za určité časové období).[13, 5]

Sloučeniny chromu se dělí podle jedovatosti na 3 skupiny[1]:

1. Nejvíce jedovaté: sloučeniny CrVI– dvojchromany jsou jedovatější než chromany.
2. Méně jedovaté: sloučeniny trojmocného chromu.
3. Málo jedovaté: chrom a jeho dvojmocné sloučeniny.

Pokud je hodnocena **toxicita** chromových sloučenin, mělo by být zvaženo několik faktorů:

Sloučeniny trojmocného chromu (CrIII) mohou být kontaminovány malým množstvím šestimocného chromu (CrVI), tudíž interpretace studií, které jsou zaměřeny na expozice CrIII v pracovním prostředí a také studie s pokusy na laboratorních zvířatech je obtížná, protože čistota sloučenin není známa. Navíc, je obtížné rozlišit mezi výsledným účinkem způsobeným CrIV a CrIII. Šestimocný chrom může být snadno vpraven do buněk a trojmocný chrom naopak není schopen překročit buněčné membrány, CrVI je ale rychle redukován na CrIII po penetraci biologickými membránami v plicích i v gastrointestinálním (zažívacím) traktu. Redukce CrVI na CrIII uvnitř buněk může být důležitým faktorem pro toxicitu chromových sloučenin.[13]

Studiemi bylo zjištěno, že krátkodobé expozice vysokým koncentracím šestimocného chromu mohou hrát významnou roli ve vzniku nepříznivých účinků na lidské zdraví, neboť může být snížena redukční schopnost CrVI na CrIII a ovlivněna obranyschopnost našeho organismu.[7]

Ze studií prováděných na laboratorních zvířatech individuálními sloučeninami šestimocného chromu a epidemiologických studií hodnotící expozice v individuálních pracovních prostředích plyne, že všechny sloučeniny šestimocného chromu by měly být považovány za karcinogenní.[7]

2.3 Způsoby pronikání do organismu:

2.3.1 Dýchací cesty

Jsou hlavní vstupní branou při průmyslové expozici chromovými sloučeninami. Vdechováním aerosolu sloučenin chromu může vzniknout ulcerace (vřed) až perforace nosní přepážky, v ostatních částech horních cest dýchacích chromové soli způsobují atrofickou nebo hypertrofickou rhinitidu (zánětlivé onemocnění nosní sliznice). V dolních dýchacích cestách se jedná o onemocnění bronchitidou (zánět průdušek), astmatické potíže a při inhalaci velkého množství sloučenin chromu může vzniknout akutní bronchopneumonie (zánětlivé onemocnění plic). Při celkovém toxickém účinku se popisují celková slabost, hubnutí, bolesti hlavy, poruchy jater a ledvin. Uváděné účinky závisí na druhu sloučeniny chromu, kterému je člověk vystaven. Nejsou dosud známy žádné studie týkající se smrti způsobené akutní inhalací chromu nebo jeho sloučenin.[6,13]

2.3.2 Kůže

Kontakt s látkami obsahujícími i malé množství sloučenin chromu vede často k alergickým dermatitidám (zánět kůže), dermatitidy se nacházejí nejvíce na hřbetu rukou, předloktí, ale i na očních víčkách. Účinek chromu může vyústit v chromové vředy na kůži. Postiženy bývají osoby se suchou kůží a místa s tenkou kůží.



Obr. 2. Účinek CrIII a CrVI na kůži.

2.3.3 Trávicí ústrojí

Trávicím ústrojím se sloučeniny chromu vstřebávají špatně, jejich transport obstarává bílkovina, na niž se chrom váže. V těle šestimocný chrom snadno reaguje s organickými látkami a redukuje se na chrom trojmocný. Z literatury jsou známy různé případy požití šestimocného chromu. V těchto případech zdravotní příznaky zahrnovaly jaterní a ledvinové poruchy a gastrointestinální potíže. [6,7]

2.4 Stanovení chrómu v biologickém materiálu

Hladinu chromu můžeme stanovit vyšetřením moči a krve. Podle údajů World Health Organization je normální hodnotou pro koncentrace chrómu v moči u neexponovaných osob hladina menší než 1 $\mu\text{g/l}$, v krevním séru je udáváno rozpětí od 0,02 do 7 $\mu\text{g}/100\text{ml}$. [7]

Jak již bylo zmíněno, hexavalentní chrom je rychle redukován tělem na trivalentní, naměřené hodnoty koncentrace chrómu v moči vypovídají jak o absorpci CrIII tak redukováného CrVI. Zjištěné koncentrace chromu v krevní plasmě mají výbornou vypovídací

schopnost pro posuzování nedávné expozice, protože chrom je vázán v červených krvinkách po dobu života buňky (přibližně 120 dnů).[7]

2.5 Prevence

Profylaktická opatření jsou technická a individuální.

Při vstupních prohlídkách je nutné zjistit sensibilitu k chromu kožními testy, součástí periodických prohlídek je otorhinolaryngologické vyšetření, rentgenový snímek plic, vyšetření moči a krve na chrom. [4]

Z nařízení vlády č. 361/2007 Sb., které stanovuje podmínky ochrany zdraví při práci, vyplývá povinnost zaměstnavatele hodnocení zdravotních rizik pro zaměstnance, který je exponován chemické látce, směsi nebo prachu. Tato povinnost zahrnuje nejen zjištění přítomnosti chemické látky, směsi nebo prachu na pracovišti, ale také zjištění jejich nebezpečných vlastností, zjištění úrovně, typu a expozice. Pokud je překročen nejvyšší přípustný expoziční limit, nebo nejvyšší přípustná koncentrace, které jsou stanoveny v příloze tohoto nařízení, je zaměstnavatel povinen zařadit práci do tzv. třetí nebo čtvrté kategorie. Povinnost ochrany zdraví při práci a kategorizace prací je stanovena v zákoně č. 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví a v prováděcí vyhlášce č. 107/2013 Sb. Z minimálních opatření před účinky nadměrné expozice můžeme vyjmenovat hermetizaci výrobních procesů, instalaci lokálního odsávání, poskytnutí osobních ochranných prostředků, které odpovídají dané chemické látce nebo prachu, zkrácení doby expozice na co nejnížší možnou míru, střídání zaměstnanců při práci, pravidelné lékařské prohlídky co 2 roky, stanovení bezpečnostních přestávek a poskytnutí osobních ochranných prostředků, které odpovídají dané chemické látce nebo prachu. Z osobních ochranných prostředků můžeme vyjmenovat: gumové rukavice, speciální pracovní oděv pro prašné provozy a vybavení respirátorem, který je vhodný používat preventivně.[4]

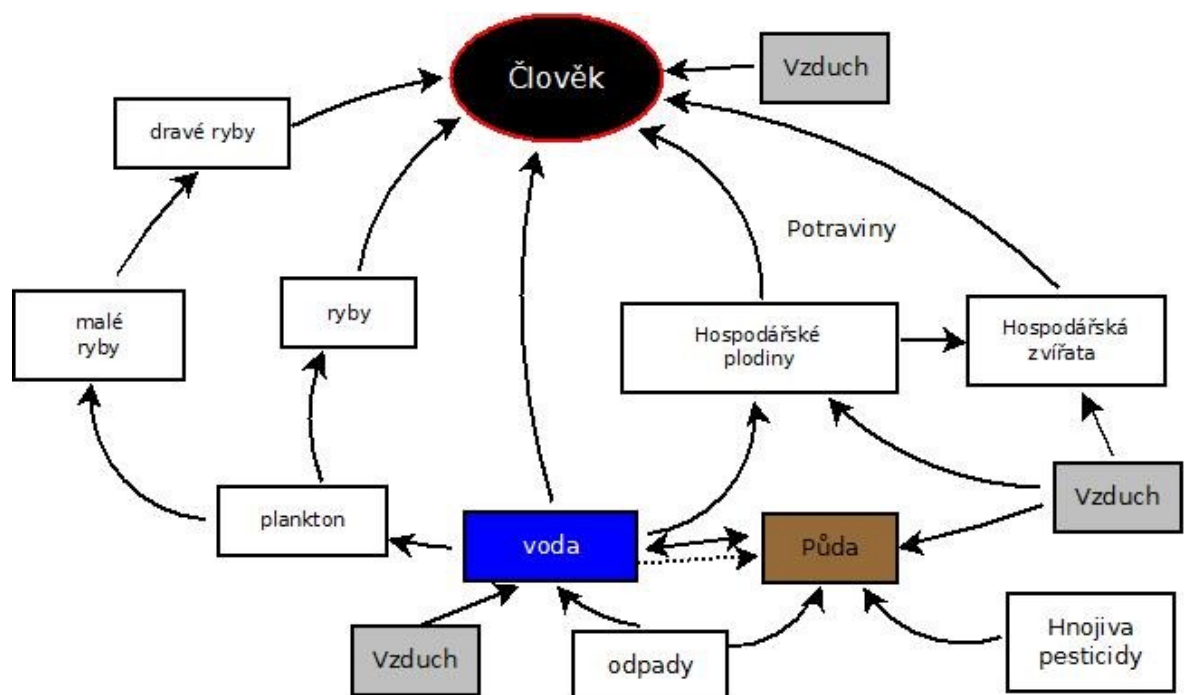
3 VÝSKYT SLOUČENIN CHROMU V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

V ekosystémech se může chrom pohybovat specifickými cestami svých biogeochemických cyklů. Koncentrace chromu v ovzduší a vodě jsou obecně nízké. Celkové koncentrace chromu ve vzduchu (CrIII a CrVI) se obecně pohybují mezi 0,01 -0,03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Hodnoty CrIII a CrVI v půdě se zvyšují hlavně v důsledku skládkování spotřebního zboží obsahujícího chrom a chromového odpadu z průmyslu a také v důsledku úniků popílku z elektráren spalujících uhlí. Spolehlivost vyhodnocení rizika vystavení člověka chromu závisí na spolehlivosti analytických údajů z biologických vzorků a vzorků z životního prostředí.

Mezi antropogenní zdroje emisí chromu patří zejména:

- spalování fosilních paliv,
- odpadní vody ze strojírenského, kožedělného a textilního průmyslu,
- odpadní vody z metalurgie a povrchové úpravy kovů,
- úniky chladících vod obsahující inhibitory koroze,
- nakládání s odpady s obsahem chromu (komunální odpady, galvanické kaly atp.).

Možné vstupy toxických látek, včetně chromu, a jejich koloběh v životním prostředí je zobrazen na obrázku:



Obr. 3. Grafické znázornění koloběhu v životním prostředí.

3.1 Voda

Chrom nacházející se ve vodě se váže na nečistoty a další materiály a usazuje se na dně, jen malé množství se dokáže ve vodě rozpustit. Rozpustné sloučeniny mohou ve vodě přetrvat po velmi dlouho dobu, než se usadí na dně. Do podzemních vod se chrom dostává z půdy. Chrom se v půdě velmi špatně rozpouští, ale i přesto se velmi malé množství chromu dostane hlouběji do podzemních vod. Koncentrace chromu se u většiny přírodních vod pohybuje řádově v desítkách $\mu\text{g.l}^{-1}$. V České republice nejsou tyto koncentrace u pitných vod překračovány. Koncentrace chromu v mořské vodě je nízká, hodnoty se pohybují od $0,02\mu\text{g.l}^{-1}$ až po $0,35\mu\text{g.l}^{-1}$. Největší koncentrace chromu se nachází v odpadních vodách z galvanického pokovování.[14,15]

Důležitým faktorem ovlivňující míru toxicity chromu jsou fyzikálně chemické vlastnosti vody, zejména hodnota pH a koncentrace vápníku (Ca) a hořčíku (Mg). Toxicita chromu pro vodní organismy je snižována nižším pH a vyšší koncentrací Ca + Mg.[14]

3.2 Půda

Setrvání v půdách je poměrně delší než ve vodě a vzduchu, protože detoxikace půdy technickými prostředky je velmi omezená. Kontaminace půdy může být způsobená v důsledku skladování spotřebního zboží obsahující chrom a chromového odpadu z průmyslu a také v důsledku úniků popílku z elektráren spalujících uhlí. Značný rozsah koncentrace chromu v půdě je způsoben horninovou skladbou půdního rozloží. Mobilizace chromu v půdách závisí na pH, na rozložitelnosti půdní organické hmoty, na obsahu jílových částic a na souboru oxidačních a redukčních reakcí v půdě, tzv. redox potenciál půdy.[16,17]

Větší část chromu se vyskytuje v půdě v trojmocné formě, ve formě málo vstřebávané rostlinami. Ohrožení zdraví člověka je tedy velmi nepravděpodobné. V oxidačních podmínkách oxiduje na toxický šestimocný chrom, který je velmi mobilní jak v kyselých, tak v alkalických půdách. Naopak ale, za přítomnosti organických látek a bakterií, dochází k redukci šestimocného chromu na trojmocný chrom. Nebezpečí vysokých koncentrací CrVI hrozí jen v blízkosti jeho zdroje.[16]

3.3 Vzduch

Ovzduší pro člověka můžeme charakterizovat jako jednu z nejdůležitějších složek životního prostředí, bez které se populace nemůže obejít. Vdechovaný vzduch a vše co obsahuje, se dostává do nitra lidského těla a přímo tak působí na zdraví člověka. Proto je kvalitě ovzduší věnována velká pozornost jak na národní a evropské, tak na mezinárodní úrovni.[18]

Kovy se dostávají do ovzduší z antropogenních (spalování fosilních paliv, základní zpracování rud obsahujících chrom a kožedělný průmysl) nebo přírodních zdrojů a jsou vázány na částicích atmosférického aerosolu, které pronikají do dýchacího ústrojí lidského organismu. V atmosféře je chrom navázán na pevné částice a po 10 dnech klesá k zemi, poté suchou nebo mokrou depozicí přechází do vody nebo půdy.[18]

Suchá depozice plynů a aerosolových částic na povrch receptorů je určena jednak jejich koncentrací v ovzduší, turbulentními přenosovými procesy v hraniční vrstvě atmosféry a samozřejmě také jejich chemickými a fyzikálními vlastnostmi a schopností povrchu zachytit nebo absorbovat tyto plyny a částice[19]

Mokrá depozice značí přestup látek z atmosféry na zemský povrch, který se uskutečňuje srážkovou činností. Mokrá depozice má především složku vertikální: sníh, déšť, mrholení a ostatní srážky, které spolu s vodou přenášejí řadu rozpuštěných i nerozpuštěných látek, zachycených prašných a aerosolových částic.[19]

4 LIMITY

Pro průmyslová odvětví, která používají chrom a jeho sloučeniny, jsou pro Českou republiku zpracovány právní předpisy, které upravují pracovní podmínky, způsoby hodnocení zdravotních rizik, příslušné limity pro práci s chromem a jeho sloučeninami apod. Pro oblast životního prostředí jsou stanoveny příslušné ukazatele pro možnost přípustného znečištění povrchových a odpadních vod, limity pro jakost pitné vody. Jsou rovněž definována povolená množství obsahu chromu pro výrobky pro styk s potravinami, povolený obsah chromu pro dietní potraviny, balené minerální vody, možnosti použití určených forem chromu pro výrobu doplňků stravy.

4.1 Právní předpisy pro pracovní prostředí

Nařízení vlády č. 361/ 2007 Sb. ve znění pozdějších předpisů.

Upravuje podmínky ochrany zdraví při práci pro pracovní prostředí. Nařízení zpracovává příslušné předpisy Evropské unie a obsahuje mj.:

- a) rizikové faktory pracovních podmínek, jejich členění, metody a způsob jejich zjišťování, hygienické limity,
- b) způsob hodnocení rizikových faktorů z hlediska ochrany zdraví zaměstnance (hodnocení zdravotního rizika),
- c) minimální rozsah opatření k ochraně zdraví zaměstnance,
- d) podmínky poskytování osobních ochranných pracovních prostředků a jejich údržby při práci s olovem, chemickými látkami nebo směsmi, které se vstřebávají kůží nebo sliznicemi, a chemickými látkami, směsmi nebo prachem, které mají dráždivý účinek na kůži, karcinogeny, mutageny a látkami toxickými pro reprodukci, s azbestem, biologickými činiteli a v zátěži chladem nebo teplem apod. Součástí uvedeného nařízení je seznam chemických látek s uvedením jejich přípustných expozičních limitů (PEL) a nejvyšších přípustných koncentrací (NPK-P), pro chrom a jeho sloučeniny znázorněno v Tab. 2.[21]

Tab. 2. Příпустné expoziční limity (PEL) a nejvyšší přípustné koncentrace (NPK-P) pro chrom a jeho sloučeniny.

Látka	PEL [mg. m ³]	NPK-P [mg. m ³]	poznámky
Chrom a sloučeniny chromu (II, III)	0,5	1,5	I
Chromu (VI) a jeho sloučenin	0,05	0,1	I, S, P

Vysvětlivky k tabulce:

S - látka má senzibilizační účinek

P - u látky nelze vyloučit závažné pozdní účinky

I - dráždí sliznice (oči, dýchací cesty) resp. kůži

Příloha č. 3. Nařízení vlády č. 361/ 2007 obsahuje hygienické limity pro prach a postup jejich stanovení; pro prach z chromu, jako prachu s převážně dráždivým účinkem, je přípustnou expoziční hodnotou 0,5 mg.m³.

Chemické látky, obzvláště ty, které jsou označovány jako nebezpečné, mají tzv. systém klasifikace, označování a balení. Tento systém napomáhá snižování negativních vlivů při jejich používání. Pro sjednocení tohoto systému, neboť každá země postupovala podle své vlastní legislativy, bylo přijato:

Nařízení Evropského parlamentu a rady (ES) č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí.

Cílem tohoto nařízení je tedy stanovení vlastností, na základě kterých by měly být látky a směsi klasifikovány jako nebezpečné, aby mohla být nebezpečnost látek a směsí patřičným způsobem zjišťována a uváděna. Mezi takové vlastnosti by měla patřit fyzikální nebezpečnost a nebezpečnost pro lidské zdraví a životní prostředí, včetně nebezpečnosti pro ozonovou vrstvu.

Pro jednotlivé sloučeniny chromu je zde uváděn druh klasifikace sloučenin chromanu karcinogenní, mutagenní, toxické, dráždivé, senzibilizující apod.[20]

4.2 Právní předpisy pro životní prostředí

Zákon č. 254/2001 Sb. o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon) a Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech

Nařízení zapracovává v souladu s právem Evropské unie a stanovuje mimo jiné limitní hodnoty pro průmyslové odpadní vody, které vznikají převážně jako produkt průmyslové činnosti, přičemž typ vzorku a jeho četnost stanovuje vodoprávní úřad podle druhu zdroje znečištění. Definované limity pro CrIV obsahuje Tab. 3.

Tab. 3. Limitní hodnoty pro průmyslové odpadní vody. [23]

Průmyslový obor/ukazatel	Jednotka	Přípustné hodnoty koncentrací*
Výroba textilií: úprava a spřádání textilních vláken a příze, tkaní, úprava a výroba		
Chrom šestimocný	mg/l	0,3
Výroba kovových konstrukcí a kovodělných výrobků, kromě strojů a zařízení. Povrchová úprava kovů včetně plastů		
Chrom šestimocný	mg/l	0,1
Tepelná úprava kovů		
Chrom šestimocný	mg/l	0,1
Smaltování		
Chrom šestimocný	mg/l	0,1
Lakování		
Chrom šestimocný	mg/l	0,1
Výroba elektrických strojů a zařízení (elektrotechnická výroba)		
Chrom šestimocný	mg/l	0,1

* Uváděné přípustné hodnoty koncentrací a účinnosti čištění nejsou roční průměry a mohou být překročeny v povolené míře podle hodnot celkového počtu vzorků a přípustného počtu vzorků nevyhovujících, které jsou uvedeny v příloze č. 5 nařízení č. 401/2015 Sb. Příloha č. 5 pak obsahuje tento přípustný počet vzorků nesplňujících ukazatele znečištění za období kalendářního roku.

Vyhláška č. 252/2004 Sb. kterou se stanovují požadavky pro pitnou a teplou vodu

Vyhláška stanovuje hygienické limity mikrobiologických, biologických, fyzikálních, chemických a organoleptických ukazatelů jakosti pitné vody včetně pitné vody balené. Nejvyšší mezní hodnota celkového chromu: 50 µg/l.[24]

Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 38/2001 Sb. ve znění pozdějších předpisů o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmy.

Upravuje hygienické požadavky a limity obsažených prvků na hotové výrobky, požadavky na povrchovou úpravu výrobků určených pro styk s potravinami, požadavky na čistotu barviv, pigmentů a plniv, definuje seznam kovů a jejich slitin z hlediska procentuálních limitů jednotlivých složek, stanovuje seznam přípustných materiálů a technologií pro povrchové úpravy výrobků, definuje seznam možných použitých látek pro zušlechťování papíru apod.[25]

Nařízení komise Evropského společenství č. 1170/2009.

Toto nařízení upravuje možnosti používání při výrobě doplňků stravy tyto formy chromu: chlorid chromitý, mléčnan chromitý, dusičnan chromitý, pikolinát chromitý, síran chromitý.[26]

Vyhláška č. 54/2004 Sb. MZ o potravinách určených pro zvláštní výživu a o způsobu jejich použití.

Určuje požadavky na obsah vitaminů a minerálních látek u dietních potravin pro zvláštní lékařské účely, které nejsou určeny pro výživu kojenců. Minimální a maximální koncentrace se uvádí v Tab. 4. a Tab. 5.[27]

Tab. 4. Požadavky na obsah vitaminů a minerálních látek u dietních potravin pro zvláštní lékařské účely, které nejsou určeny pro výživu kojenců.

	na 100 kJ		na 100 kcal	
	minimum	maximum	minimum	Maximum
Chrom (µg)	0,3	3,6	1,25	15

Tab. 5. Požadavky na obsah vitaminů a minerálních látek u dietních potravin pro zvláštní lékařské účely k výživě kojenců.

	na 100 kJ		na 100 kcal	
	minimum	maximum	minimum	Maximum
Chrom (μg)	0	2,5	0	10

Vyhláška Ministerstva zdravotnictví 275/2004 Sb. o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a o způsobu jejich úpravy ve znění pozdějších předpisů

Stanovuje požadavky na jakost balených přírodních minerálních vod: Cr0,05 mg/l jako nevyšší možnou hodnotu a pro jakost balených kojeneckých pramenitých vod: Cr0,025 mg/l.[28]

Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečištění a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší

Stanovuje limity emisí chromu při výrobě skla, včetně skleněných vláken.[29]

Vyhláška Ministerstva zemědělství č. 428/2001 Sb. o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích).

Stanovuje ukazatele jakosti surové povrchové vody a jejich mezní hodnoty pro jednotlivé kategorie standardních metod úpravy surové vody na pitnou vodu, pro veškerý chrom je mezní hodnota 0,05 mg/l. Dále definuje vybrané ukazatele pro stanovení orientační přípustné míry znečištění pro vypouštěné průmyslové odpadní vody do kanalizace a jejich koncentrační limity.[30]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 METODY PRO MĚŘENÍ MALÝCH KONCENTRACÍ

Nejčastěji používané analytické metody pro měření malých koncentrací jsou rozděleny do 3 základních skupin. První skupina sdružuje metody, kterými lze určit CrVI po předčištění vzorků, ve druhé jsou zařazeny metody tzv. „on-line párových technik“ a třetí skupinou je skupina spolehlivých technik, které umožňují identifikaci prvků přímo ze vzorků nacházejících se v pevném skupenství, obecně jsou tyto techniky považovány za méně senzitivní a pro určení CrVI je nutné předčištění vzorku. Ramanově spektroskopii je věnována samostatná kapitola.

5.1 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je jednou z nejrozšířenějších analytických metod. Metoda slouží pro stanovení obsahu stopových i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném roztoku. Metodou jsme schopni analyzovat přes 60 prvků periodické tabulky s citlivostí od setin do stovek ppm.[31]

Její principem je absorpce záření volnými atomy v plynném stavu, které vznikají v atomizátorech. Volné atomy v plynném stavu absorbují fotony určité energie, záření o určité vlnové délce. Energetická hodnota fotonů je charakteristická pro určitý druh atomů a počet absorbovaných fotonů je mírou množství stanovovaných atomů.[31]

Metoda je tedy založena na měření absorpce elektromagnetického záření v rozmezích vlnových délek 190 a 850nm volnými atomy. Je velmi používanou metodou ke kvantifikaci chromu ve vzorcích. Chrom nejlépe absorbuje záření při vlnové délce 358nm. Detekční limit při této vlnové délce je 0,05mg/l[31]

Měřicí systém metody AAS se skládá z 3 základních částí:

- zdroje elektromagnetického záření,
- měrné cely, v níž dochází k atomizaci (plamen, grafitová kyveta),
- optického detekčního systému, který měří intenzitu prošlého záření o specifické vlnové délce.

Současné přístroje pro AAS mají rozsáhlou automatizaci provozu. Přístroj koriguje zakřivení kalibrační křivky, udává přímo koncentrační údaje, má automatický měnič vzorků a zředovací automat.[31]

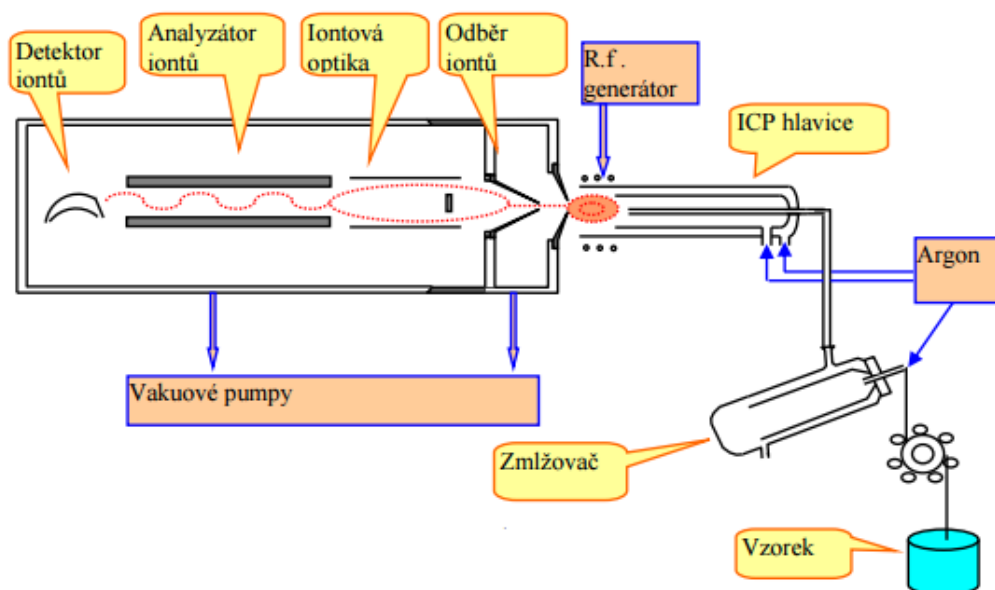
5.2 ICP-MS

ICP MS je analytická spektrální technika kombinující ICP (Inductively Coupled Plasma – indukčně vázaná plazma) jako zdroj kladně nabitých částic (např. Na⁺, Pb⁺) a hmotnostní spektrometrii (MS – Mass Spectrometry), která tyto částice detekuje. Vznik přístroje byl podmíněn vyřešením problému spojením obou hlavních částí, který umožňuje pohyb nabitých iontů z prostředí atmosférického tlaku do prostředí s vysokým vakuem. Z konstrukčních prvků obsažených v přístrojích ICP-MS (viz. schéma na Obr. 4.) zasluhují zvláštní pozornost zejména tyto: systém zamlžování vzorků, hlavice ICP, odběr iontů z plazmatu, iontový filtr a iontový detektor. První dvě jmenované části zajišťují transport vzorku a jeho ionizaci, jsou konstrukčně totožné s vybavením emisních spektrometrů s indukčně vázaným plazmatem.[32]

Tato metoda představuje jednu z nejmodernějších a nejcitlivějších metod prvkové analýzy v širokém spektru matic vzorků. Metoda ICP-MS našla využití ve všech oblastech prvkové analýzy: od rozboru vod, přes metalurgii, geologii, jaderný i jiný průmysl, analýzu vzorků životního prostředí až po biologické aplikace včetně použití v medicíně. Umožňuje přitom nejen mimořádně citlivou analýzu obsahu 90 jednotlivých prvků, ale i zjištění zastoupení jednotlivých izotopů daného prvku ve vzorku. Při sledování obsahu chromu hmotnostním spektrometrem s indukčně vázaným plazmatem bylo dosaženo 0.05ug/g pro CrVI.[32]

Hlavní výhody ICP-MS

- velice nízké limity detekce, v řadě případů o dva i tři řády nižší než emisní spektrometrie, jsou dosažitelné pro téměř všechny prvky periodické tabulky,
- široký dynamický rozsah přesahuje šest řádů,
- hmotnostní spektra prvků jsou velice jednoduchá a jednoznačná, protože jsou nezaměnitelná, metoda slouží také k rychlé kvalitativní a semikvantitativní analýze.



Obr. 4. Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem.[32]

5.3 SESTAVA PRO SPECIAČNÍ ANALÝZU IC-ICP-MS

V minulosti se pro určení přesnosti a správnosti celkového obsahu prvků periodické tabulky využívaly metody atomové absorpční spektroskopie a atomové emisní spektroskopie. Jednalo se o sledování kompletního obsahu chemických prvků (především kovů). Řada těchto aplikací se využívá dodnes. Nevýhodou těchto aplikačních metod byla nutnost rozlišovat mezi jednotlivými formami-speciemi chemických prvků, jednalo se o kovy: chrom, arsen nebo rtuť.[33]

Principem sestavení speciální analýzy je spojení atomové spektroskopie s účinnou robustní separační technikou, kdy se jedná o propojení dvou přístrojů: iontový chromatogram ICS-5000 a hmotnostní spektrometr ICAP Q. Speciální analýza IC-ICP-MS se uplatňuje při sledování obsahu rtuti (anorganická vs. organická forma), arsenu (trojmocný a pětímocný), chromu (trojmocný a šestímocný) a může být také využita pro sledování toxicity vod, potravin a dalších vzorků. [33]

Při sledování obsahu chromu speciální analýzou bylo dosaženo detekčních limitů 0,2 pg/g pro CrVI a 0,38 pg/g pro CrIII.



Obr. 5. Sestava pro speciální analýzu IC-ICP-MS.[33]

5.3.1 Iontový chromatograf ICS-5000

Přístroj, který je určen pro stanovení jak anorganických, tak organických iontů. V průběhu let až do současnosti prošel mnoha technologickými pokroky. Došlo ke zdokonalení v technice a instrumentaci iontové chromatografii. Technologický pokrok přispěl ke zmenšení zrnitosti stacionární fáze na bázi iontoměníčů a k vysoce přesnému elektrolytickému generovanému gradientu mobilní fáze. Systém dokáže pracovat v samostatném režimu a je vybaven špičkovým softwarem Chromeleon.[33]

5.3.2 Hmotnostní spektrometrie ICAP Q

Ultrastopová analytická metoda, která se využívá k stanovení stopových množství jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku. Umožňuje stanovit téměř všechny prvky periodické tabulky s velkou citlivostí. Princip metody: odebraný vzorek či eluovaný analyt se ve formě aerosolu zavádí do plazmatu, zde dojde k jeho atomizaci a ionizaci, generované ionty se dále fokusují a dělí v elektromagnetickém poli dle poměru hmotnosti a náboje. Unikátní technologie QCell zajišťuje získání čistších hmotnostních spekter a zlepšení rozlišení pro interferující prvky.[33]

5.4 ICP-OES

Metoda optické emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP OES) je využívána především k prvkové analýze geomateriálů. Metoda umožňuje stanovení široké

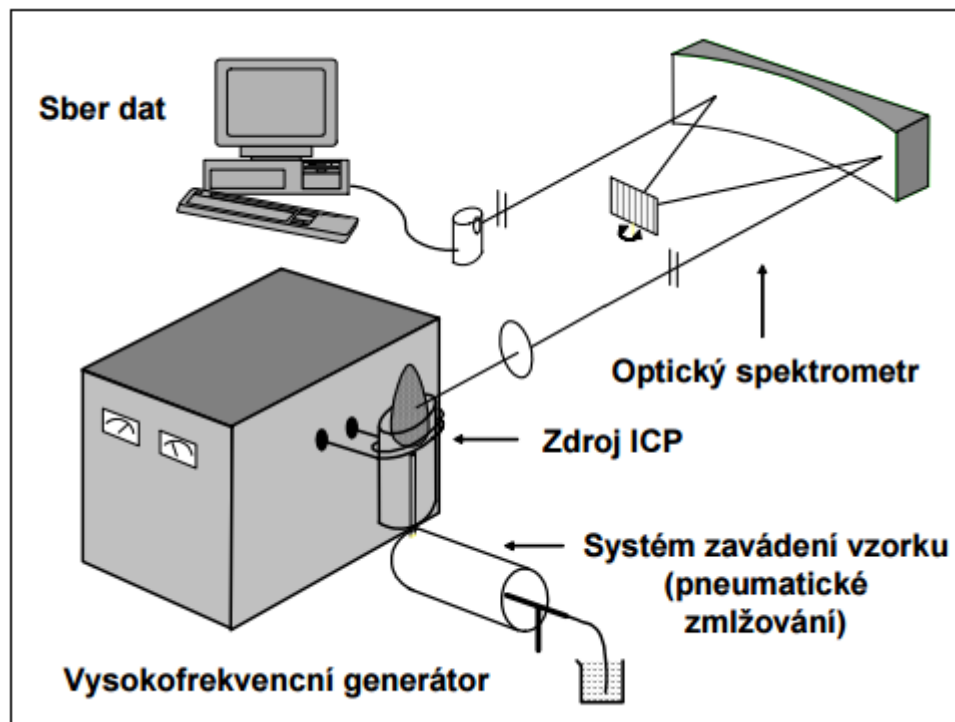
škály hlavních, vedlejších i stopových prvků. CP spektrometr radiálním pozorováním plazmy umožňuje stanovení prvků ve složitých (geo)matricích. Spektrometr využívá principu emise a následné detekce světelného záření ionizovaných prvků přítomných ve vzorku. Zdrojem iontů je argonová plazma. Jedná se o roztokovou metodu, proto je nutné pevné vzorky převést do roztoku. [34]

Její výhodou je poměrně značná citlivost a rychlost analýzy, handicapem je poměrně značné ovlivnění signálu maticí vzorku (i když s její pomocí lze analyzovat i vzorky se značným obsahem rozpuštěných látek), vyšší náklady na provoz díky značné spotřebě argonu. Při sledování obsahu chromu metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem bylo dosaženo 5 µg/g pro CrVI [34]

5.4.1 Využití

- charakterizace silikátů – stanovení hlavních prvků (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Ti, Al),
- stanovení vedlejších a stopových prvků silikátů (Co, Ni, Cr, Pb, Ba, Sc, Mo),
- biologické matrice – vzorky různých živočišných a rostlinných tkání, tělní tekutiny jako krev, lymfa nebo moč se technikou ICP-OES zpravidla analyzují na obsahy biogenních prvků jako je sodík, draslík, hořčík, vápník, železo nebo zinek,
- geologické matrice jsou pro tuto techniku velmi vhodné. Vzhledem k značnému obsahu obvykle analyzovaných složek se technika ICP-OES úspěšně používá prakticky pro celou škálu analyzovatelných prvků,
- kontrola životního prostředí – zde nachází technika ICP-OES uplatnění především v monitorování velkých skládek odpadu nebo hodnocení odpadu jako takového. Může se přitom jednat o posouzení metody pro zpracování určitého typu odpadu (např. elektronického šrotu) nebo pouze pro posouzení stupně jeho toxicity před uložením na skládku,
- průmyslové aplikace - techniky ICP-OES jsou velmi pestré a její nasazení v průmyslu je dnes v řadě oborů prakticky samozřejmostí.

Bylo by možné vyjmenovat ještě řadu průmyslových odvětví, kde se technika ICP-OES v jistých aplikacích uplatňuje, např. výroba stavebních hmot a cementu, výroba některých chemikálií, potravinářství, farmacie nebo i kontrola průmyslových kompostů. [35]



Obr. 6. Schéma optického emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem.[35]

Výhody:

- použitelnost pro více než 70 prvků,
- rychlé simultánní stanovení,
- v principu vysoká selektivita a vysoká citlivost,
- nízké meze detekce, typicky 1-10 ng/ml,
- široký lineární dynamický rozsah 5-7 řádů,
- možnost analýzy kapalných, plynných i pevných vzorků,
- analýza mikrovzorků,
- vysoká kapacita měření,
- automatizovatelný provoz.

5.5 UV-VIS spektrofotometrická metoda

UV-VIS spektrofotometrická metoda se často používá pro studium barevných sloučenin. Barva látky je určena vlnovou délkou viditelného světla, které není absorbované. Měření absorbance využíváme k určení koncentrace některých sloučenin. Metoda patří mezi nejstarší a nejužívanější fyzikálně chemické metody.[37]

Výhody spektrofotometrické metody:

- vyniká přesností, rychlostí, citlivostí a experimentální nenáročností,
- sleduje absorpci elektromagnetického záření v intervalu od 200 do 800nm.

Metoda umožňuje identifikaci velmi malých (ppm) koncentrací šestimocného chromu. Metoda je popsána normou ČSN ISO 11083.

5.5.1 Princip metody

Podstatou spektrometrie je absorpce ultrafialového a viditelného záření (200 až 800nm) zředěnými roztoky molekul. Při absorpci dochází k excitaci valenčních elektronů, které jsou součástí molekulových orbitalů. Proto molekulová absorpční spektra v ultrafialové oblasti jsou svou podstatou elektronová spektra.[41]

5.5.2 Podstata experimentu

Nejprve se provede předběžná úprava vzorků, provádí se ihned po odběru vzorků a účelem je stabilizovat přítomné oxidační stupně šestimocného a trojmocného chromu, CrVI reaguje s 1,5 – difenylkarbazidem za tvorby černofialového chromu – 1,5 difenylkarbazonového komplexu. Absorbance toho komplexu se měří při vlnové délce mezi 540nm až 550nm.[38]

5.5.3 Postup experimentu

Pro zjištění významného rozdílu naměřené hodnoty slepého stanovení od hodnoty kalibračního slepého stanovení se tyto ověří pomocí kalibrace. Následně sestojíme kalibrační graf vynášením hmotnostních koncentrací CrVI proti hodnotám absorbance. Směrnice kalibračního grafu je mírou citlivostí metody.[38]

5.5.4 Rušivé elementy

Před samotnou přípravou experimentu je potřeba si uvědomit možné rušivé vlivy, které by mohly výsledek rozboru ovlivnit.

Možné rušivé elementy:

- v přítomnosti iontů (soli olova, barya a stříbra) vznikají málo rozpustné chromany. CrIV v této formě není touto metodou stanovitelný,
- oxidační látky se redukují siřičitanem, který se přidává k neutralizovanému roztoku, za těchto podmínek šestimocný chrom nereaguje. Je potřeba tuto látku a jiné redukují látky odstranit oxidací chlornanem,
- v důsledku předběžné úpravy vzorku se u některých vod šestimocný chrom redukuje. Je proto potřeba u těchto vzorků zahájit odběr co nejdříve,
- amoniakální dusík neruší v koncentracích menších než 500mg/l, ale sloučeniny aminů se převádějí chlornanem na chloraminy, které se po přidavku chloridu vždy nerozloží. Tento rušivý vliv se projeví vznikem žlutého nebo hnědého zbarvení po přidavku 1,5 – difenylkarbazidu.[38]

5.5.5 Protokol k experimentu

V protokolu musí být uvedeny tyto informace:

- odkaz na příslušnou normu,
- všechny údaje potřebné k úplné identifikaci vzorku,
- podrobné údaje o případné předběžné úpravě vzorku,
- vlnová délka použitá k měření,
- výsledky a způsob jejich vyjádření,
- podrobné údaje o postupu.

5.6 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je metodou vibrační molekulové spektroskopie, která se stává posledních letech cenným nástrojem a součástí všech laboratoří ve světě. Byla pojmenována po indickém fyzikovi Sirovi C. V. Ramanovi (1888 - 1970). Využívá se při analýze pevných látek (krystalické i amorfní materiály, kovy, polovodiče, polymery atp.), kapalin (čisté látky, roztoky vodné i nevodné), plynů, dále též při analýze povrchů (např.

sorbenty, elektrody, senzory) či při analýze biologických systémů (od biomolekul až po organismy). Své uplatnění Ramanova spektroskopie nachází v oborech mineralogie, geochemie, v chemickém a farmaceutickém průmyslu. V neposlední řadě stojí za zmínku i forenzní analýza, kriminologie a potřeby bezpečnostních složek.[40]

Pomocí této metody jsme schopni zodpovědět řadu otázek vztahujících se k identifikaci látek, při určování jejich složení a struktury. Ramanova spektroskopie poskytuje velmi specifický chemický „otisk prstu“ každé jednotlivé chemické látky ve formě Ramanova spektra.[40]

5.6.1 Princip Ramanovy spektroskopie

Ramanův jev nastává při průchodu monochromatického světla laseru vyšetřovaným vzorkem, dochází k ozáření a rozptylu záření, které vzniká interakcí monochromatického záření z oblasti viditelné až blízké s molekulami vzorku. Převážná část světelného svazku se rozptýlí pružně, část je absorbována (zachycena objektivem) a zbylá část původního svazku se rozptýlí nepružně, s jinými vlnovými délkami, které nám reflektují vibrace různých vazeb a které nám popisují danou strukturu. Tato velmi malá část je podstatná pro vznik Ramanova spektra.

5.6.2 Výhody a nevýhody Ramanovy spektroskopie

Ramanova spektroskopie představuje řadu výhod:

- nedestruktivní metoda,
- neinvazivní, bezkontaktní metoda,
- nevyžaduje žádné zvláštní požadavky pro přípravu vzorků,
- metodu lze použít pro vzorky plynné, kapalně i pevné. Mohou to být roztoky, suspenze, gely, tenké vrstvy, vlákna nebo monokrystalické, práškové či amorfní vzorky,
- rychlost při získávání experimentálních dat řádově v sekundách až minutách,
- vysoce citlivá, specifická chemická charakteristika,
- možnost měření vodních roztoků látek,
- možnost vzdálené analýzy, měření na dálku prostřednictvím optického vlákna,
- v současnosti jsou nejužívanější přístroje umožňující analýzu jednotlivých objektů o velikosti 5 – 10 μm , tzv. mikrospektrometry.

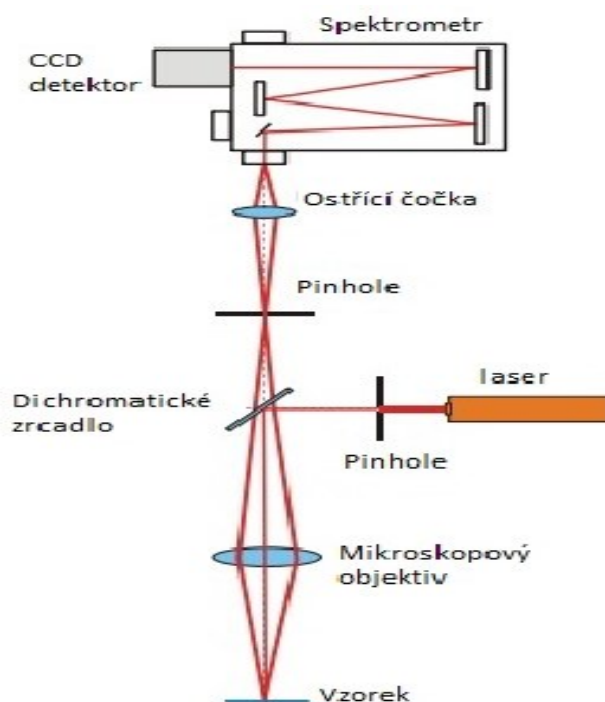
Tyto vlastnosti činí tuto metodu atraktivní, pohodlnou a podporují růst jejího využití.

Nevýhody Ramanovy spektroskopie:

- potenciální tepelná degradace citlivých vzorků působením laserového paprsku,
- pro měření je nutný vysoce citlivý měřicí přístroj, Ramanův efekt je ve své podstatě slabý jev – účastní se ho řádově 1 ze 10^7 - 10^8 na vzorek dopadajících fotonů,
- u velmi nízkých koncentrací prvků ve vzorku může být detekce limitována.

5.6.3 Základní schéma Ramanovy spektroskopie

Obecně musí sestava obsahovat vhodný excitační laser, ostřicí a filtrační prvky, spektrometr a detektor. S rostoucími nároky na rozlišení měření rostou nároky na monochromaticnost excitačního zdroje, přesnost použitého filtru, rozlišení spektroskopu a citlivost detektoru.



Obr. 7. Základní schéma Ramanovy spektroskopie.[39]

5.7 Metoda pro určení CrVI za použití chemicky modifikovaného chitosanu

Jedná se o metodu absorpce šestimocného chromu, stanovení CrVI and CrIII ve vodních roztocích za použití chemicky modifikovaného chitosanu. Vědecký časopis International Journal of Environmental Research and Public Health publikoval v roce 2012 studii, ve které byl použit jako absorbent nový typ chitosanu, který byl získán syntézou za pomoci sloučeniny 2-hydroxyethyl (trimethyl) amonium-chlorid (HGCTS). Tento typ chitosanu byl vybrán jako levnější alternativa vhodného absorbentu. Byla zkoumána absorpce šestimocného chromu na HGCTS. Byly použity vzorky vody pitné (kohoutkové), vody z jezera a rybníku. Studie ukázala, že výsledek absorpce CrVI je příznivou volbou, HGCTS je schopen separovat šestimocný chrom, nejúčinnější absorpce šestimocného chromu bylo dosaženo při pH 4,0. Při sledování obsahu chromu za použití chemicky modifikovaného chitosanu bylo dosaženo detekčních limitů 20 ng/l pro CrVI.[38]

5.8 XPS fotoelektronová spektroskopie

Byla objevena v 50. letech a vyvinuta v 60. letech 20. století K. Siegbahnem, kterému byla v roce 1981 udělena Nobelova cena za fyziku. Spektroskopická metoda měřící energetické spektrum elektronů uvolněných z atomu po excitaci elektromagnetickým zářením. Jako excitační zdroj se používá rentgenové záření. Energie elektronů se určuje pomocí zakřivení dráhy v magnetickém či elektrickém poli. K detekci se používá např. microchannel plate. Pomocí této metody jsme schopni poskytnout komplexní informace o elektronové struktuře a o chemickém složení materiálů, podat komplexní informace o elektronové struktuře a o chemickém složení materiálů:[43]

- kvalitativní a kvantitativní prvkové složení:
 - kvalitativní -vazebné energie vnitřních elektronů jsou charakteristické pro každý prvek,
 - kvantitativní vyhodnocování výšky, častěji plochy píku, pokud se stanovení provádí za konstantních podmínek (intenzita RTG záření, velikost ozářené plochy, použitý analyzátor atd.),
- plošná a hloubková prvková distribuce,

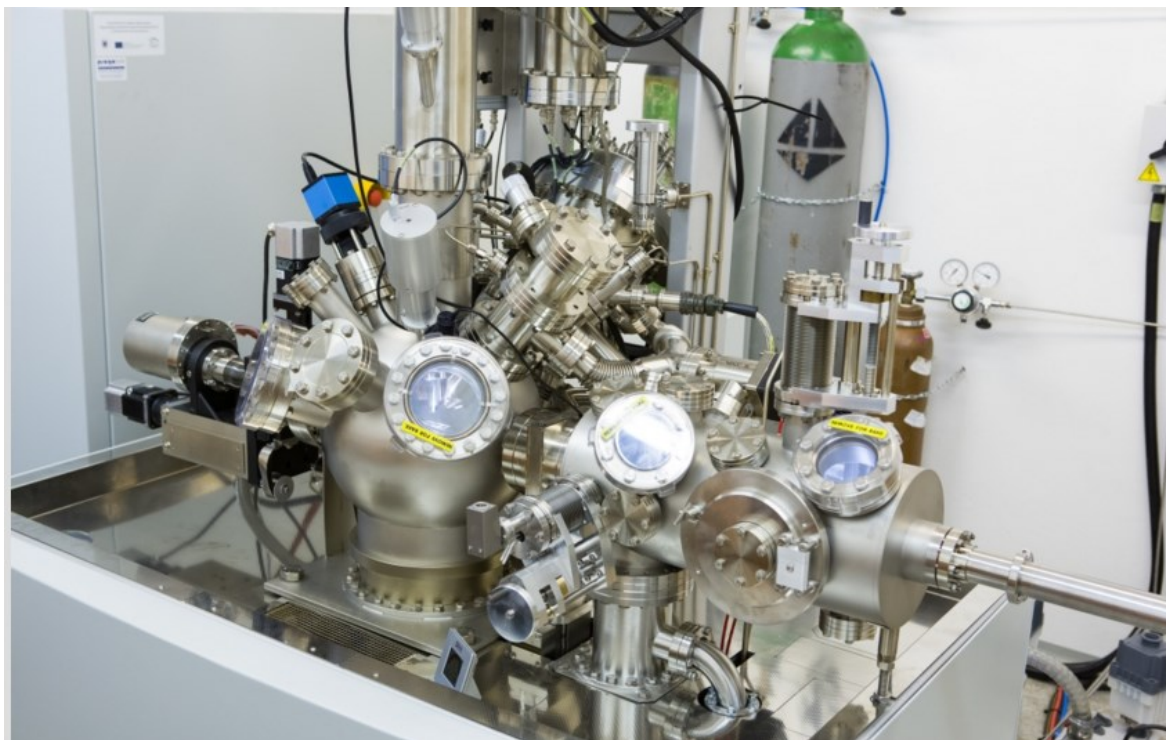
- studium oxidačního stavu, vazbových podmínek, funkčních skupin a chemické struktury,
- studium sorpčních vlastností/reakcí (adsorpce, iontová výměna, srážení na povrchu atd.).

Dosažený detekční limit 0,1% pro CrIV je stanoven v případě, že se v daném vzorku vyskytuje 10% obsahu celkového chromu.

5.8.1 Aplikace:

- polymery, skla, keramika,
- katalýza,
- koroze,
- polovodiče, magnetické a dielektrické materiály,
- nanomateriály,
- biomedicína/biotechnologie,
- průmysl (letecký, automobilový, farmaceutický, telekomunikační atd.).

Metoda pro stanovení CrIV v materiálech lze provést v kontaminovaných půdách, v sedimentech a u povlaků.



Obr. 8. ESCALAB 250Xi - XPS spektrometr.[43]

5.9 XRD Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakce (XRD) je technologicky vyspělá, nedestruktivní technika pro analýzu široké škály materiálů zahrnující tekutiny, kovy, minerály, polymery, katalyzátory, plasty, farmaceutika, tenké vrstvy, keramické materiály, solární články či polovodiče. Každá krystalická látka má jedinečný difraktogram, podle kterého jsme schopni ji identifikovat. Tato metoda je založená na interakci rentgenového záření s elektrony atomů spočívající v pružném (bezfotonovém) rozptylu. [45]

XRD se stala napříč průmyslovými a výzkumnými institucemi nepostradatelnou metodou pro výzkum a charakterizaci materiálů a také kontrolu kvality. Příklady aplikací zahrnují kvalitativní a kvantitativní fázovou identifikaci, krystalografii, určování struktury a relaxace, zkoumání textury a zbytkového napětí, mikrodifrakci, nanomateriály, laboratorní a procesní automatizaci.

Důvodů pro neochabující zájem o práškovou difrakci, i v době objevů a rozvoje dalších metod pro charakterizaci materiálů, je hned několik. Tato metoda je experimentálně poměrně jednoduchá a především informačně bohatá. Na rozdíl od elektronové mikro-

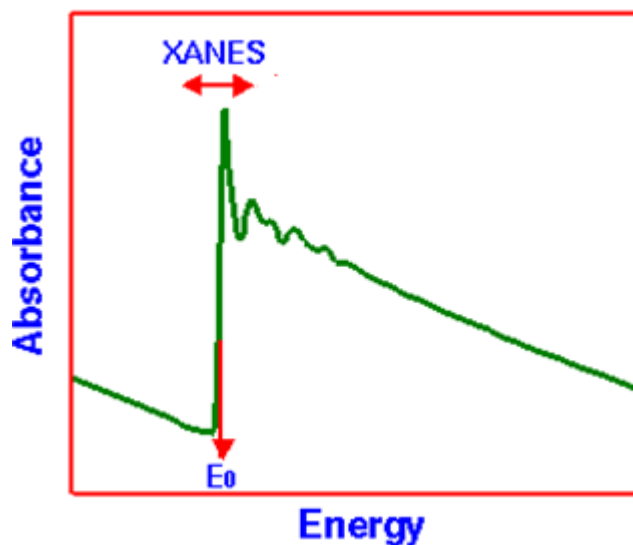
skopie poskytuje parametry globální, tj. z poměrně velkého objemu zkoumaného materiálu. Detekční limit pro stanovení CrIV je 0,1% [44]



Obr. 9. Rentgenový difraktometr Empyrean od firmy Panalytica.[44]

5.10 Xanex mikrorentgenová absorpční spektroskopie

Mikrorentgenová absorpční spektroskopie hran zaujímá oblast bezprostředního okolí absorpční hrany. Udává informace o povrchu materiálu na základě vyhodnocení stavu nespárovaných elektronů a poskytuje nám informace o oxidačním čísle. V reálném vzorku opisuje pozici a tvar absorpční hrany nebo v nepřítomnosti píku, tedy tvaru spektra, bezprostředně za hranou, jak můžeme vidět na obrázku č. 10. [46]



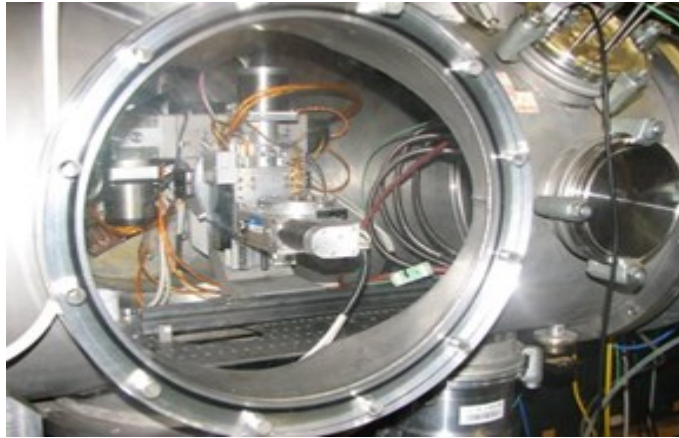
Obr. 10. Znázornění tvaru spektra bezprostředně za hranou.[46]

Parametry XANES závisí na oxidačním stavu prvku, podstatě chemických vazeb prvku s okolím a koordinačním čísle. Xanes signál s vysokou intenzitou je koncentrovaný do malého rozsahu energie.[42]

Metodu lze použít ke sledování většiny prvků periodického systému v látkách jakéhokoliv skupenství (krystalické i amorfni pevné látky, kapaliny, plyny) a také ke zjišťování strukturální pozice těchto prvků jak uvnitř pevných těles (krystaly, skla), tak pozice na rozhraní fází (např. minerál, voda). U chromu lze určit poměr CrIV a CrIII ve vzorcích s obsahem vyšším než $10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ celkového chromu. Metoda pro stanovení CrIV v materiálech, lze provést v kontaminovaných půdách, v sedimentech. [42]

Metody rentgenové absorpční spektroskopie umožňují studovat:

- uspořádanost jednotlivých atomů prvků,
- jejich koordinační číslo,
- oxidační stupeň,
- meziatomové vzdálenosti.



Obr. 11. Mikrorentgenová absorpční spektroskopie hran.[46]

5.11 Zhodnocení uvedených metod

V dnešní době existuje řada metod pro měření malých koncentrací, jsou využívány pro rozboru vod, analýzy vzorků životního prostředí, vzorků živočišných a rostlinných tkání, pro analýzy široké škály materiálů zahrnující tekutiny, kovy, minerály. Využití je široké a užitečné v mnoha oborech. Pomocí těchto metod je možno stanovit téměř všechny prvky periodické tabulky, některé z nich jsou v literatuře popisovány jako metody velmi používané právě pro stanovení obsahu chromu s uvedením detekčních limitů. Detekční limity CrVI se různí, záleží na zvolené metodě a jejím principu, v některých případech je stanovení CrVI závislé na obsahu celkového chromu.

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1.1 Instrumentace

Experimentální analýza byla provedena v laboratoři ve Zlíně, na Fakultě aplikované informatiky Univerzity Tomáše Bati. Jednalo se o experimentální identifikace šestimocného chromu pomocí Ramanovy spektroskopie. Laboratoř je vybavena Ramanovým mikroskopem inViaBasis od firmy Renishaw. Spektrometr je vybaven dvěma lasery s excitačními vlnovými délkami ve viditelné (argonový iontový, 514 nm, maximální výstupní výkon 300 mW) a v blízké infračervené (diodový, 785nm, maximální výstupní výkon 20 mW) oblasti, termoelektricky chlazeným CCD detektorem (1024 x 256 pixelů), vestavěným konfokálním mikroskopem Leica s objektivy umožňujícími 5x, 20x a 50x zvětšení a motorizovaným stolkem na umístění vzorků pro přesnou manipulaci. Běžně používaný spektrální rozsah (ideální pro organické i anorganické látky) přístroje je $100 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, spektrální rozlišení je 2 cm^{-1} .



Obr. 12. Ramanův mikroskop inViaBasis od firmy Renishaw.

6.1.2 Experimentální část

Pro experimentální část byly vybrány vzorky běžného použití a sloučeniny chromu CrVI a CrIII. Byly použity vzorky: syntetická žlutá chromová barva, chromová barva s označením CP51 od firmy Agama (barva využívaná pro výstražné pruhy a doplňky základních nátěrů vozů a lokomotiv) a žlutě natřená lamela (odstín RAL 1007), která byla

vyrobena v Bělorusku; dále sloučeniny: dichroman draselný ($K_2Cr_2O_7$), dusičnan chromitý ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) a chromová žlut' ($PbCrO_4$).

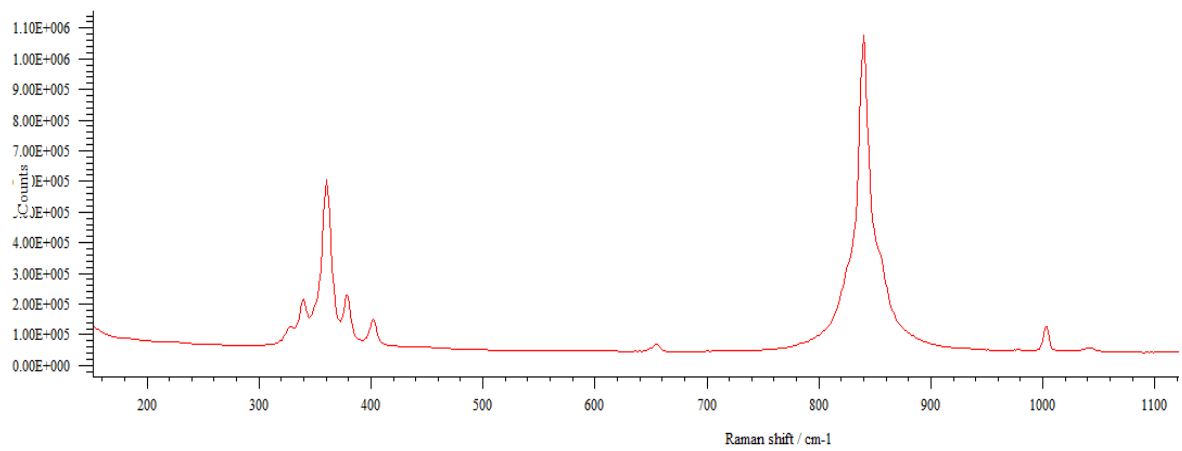
6.1.3 Experimentální část pro identifikaci chromu

V první části laboratorního experimentu byly analyzovány vzorky barev od různých prodejců. Jednalo se o tyto vzorky: syntetická žlutá chromová barva, chromová barva s označením CP51 od firmy Agama a vzorek barvy ze žlutě natřené lamely vyrobené v Bělorusku. V experimentu bylo snahou dokázat identifikaci chromu v těchto vzorcích. V tabulce č. 6. jsou získaná data z těchto měřených vzorků a jejich spektra jsou uvedena na Obr. 13. – Obr. 15. Pomocí Ramanovy databáze ULC chemistry (University College London) jsem jednotlivé vzorky porovnal podle dosažených píků. Pouze v jediném vzorku, v barvě z lamely, byl stanoven chrom, jednalo se o sloučeninu šestimocného chromu a to chromová žlut' (chroman olovnatý - $PbCrO_4$), která se používá pro výrobu pigmentů a barviv. Protože obsahuje olovo a šestimocný chrom, jedná se o jedovatou látku. Je toxický pro reprodukci a jedná se tedy o karcinogen. V ostatních vzorcích nebyl chrom identifikován a chromová žlut' byla nahrazena jinými chemickými prvky, které nejsou v takové míře zdraví škodlivé.

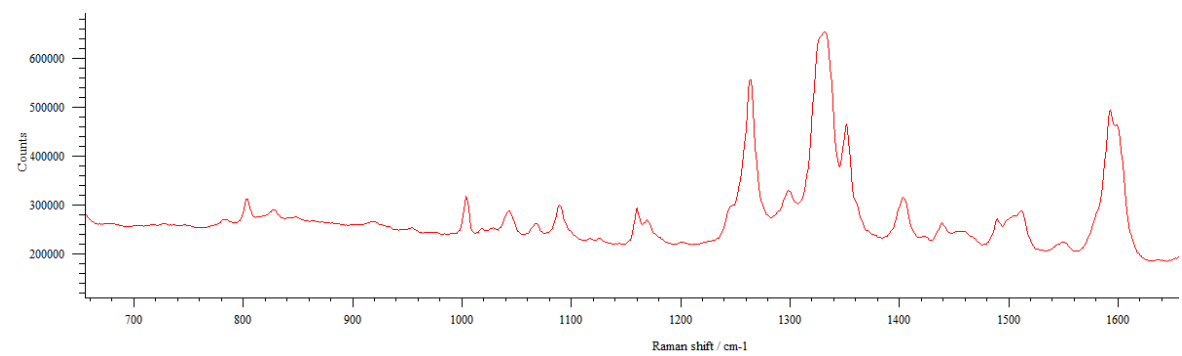
Tab. 6. Získaná data z naměřených vzorků.

Typ vzorku	Ramanovy píky [cm^{-1}]	Laser [nm]
Barva žlutá, odstín RAL 1007 (lamela)	360s, 339w, 378m, 402w, 840vs	785
Chromová žlutá barva, syntetická	782vw, 803m, 827w, 1019w, 1067m, 1089s, 1160s, 1160s, 1170m, 1264vs, 1298s, 1329vs, 1353s, 1404s, 1439m, 1490w, 1512m, 1549w, 1595vs, 1669m	785
Chromová barva CP51 - agama	782vw, 803m, 1003m, 1043m, 1067w, 1089m, 1160m, 1170w, 1263vs, 1298m, 1330vs, 1352s, 1404m, 1431w, 1512w, 1593vs, 1669w	785

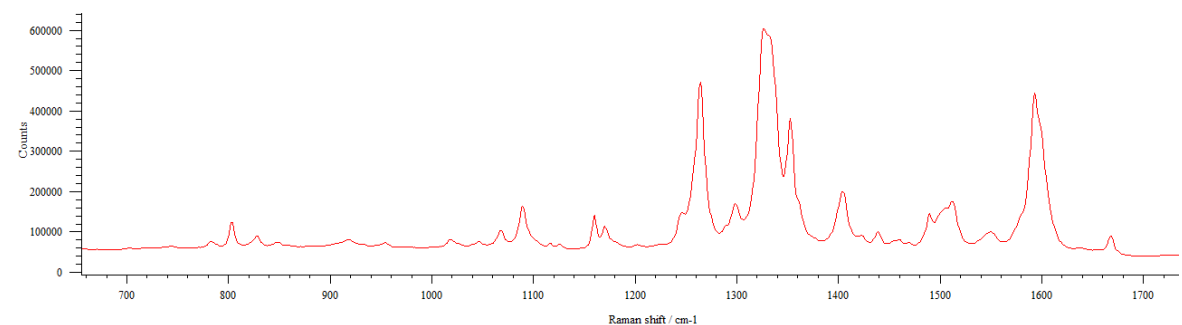
Pozn.: specifikace intenzity píků v Ramanových spektrech: vw – very weak, w – weak, m – medium, s – strong, vs – very strong.



Obr. 13. Žlutě natřená lamela odstín RAL 1007



Obr. 14. Chromová barva s označením CP51 od firmy Agama



Obr. 15. Syntetická žlutá chromová barva

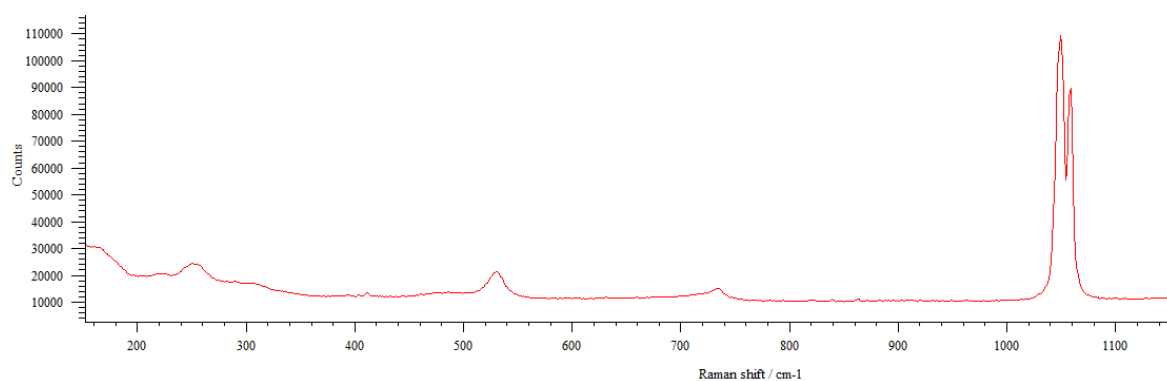
Po měření vzorků barev následovala měření vzorků samotných sloučenin trojmocného a šestimocného chromu: dichromanu draselného ($K_2Cr_2O_7$), dusičnanu chromitého ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) a chromové žluti ($PbCrO_4$). V tabulce jsou uvedena získaná data

z těchto měřených sloučenin a jejich spektra jsou znázorněna na Obr. 16. - Obr. 18. Získaná Ramanova spektra vykazují viditelné rozdíly, čímž potvrzují možnost rozlišení dvou různých valencí chromu. Z grafického znázornění také plyne, že ve struktuře sloučenin se nacházejí i jiné vazby než jen ty s chromem.

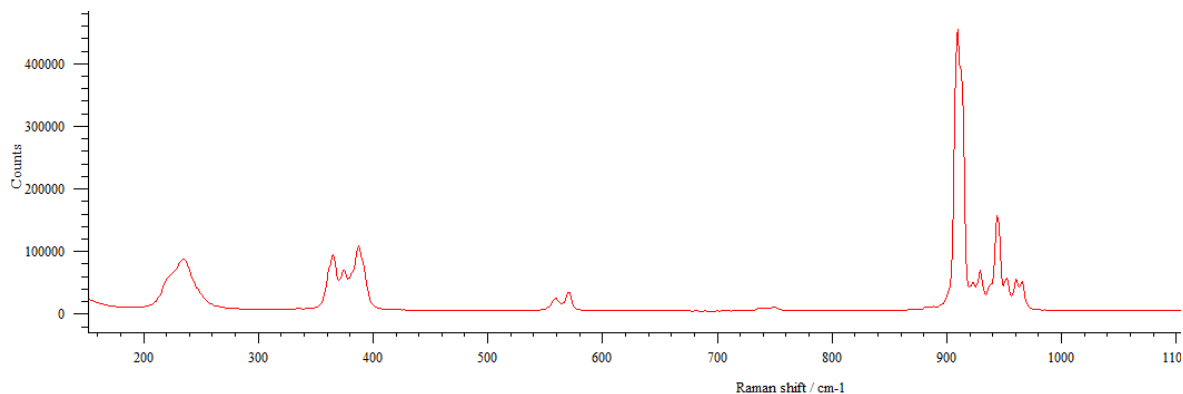
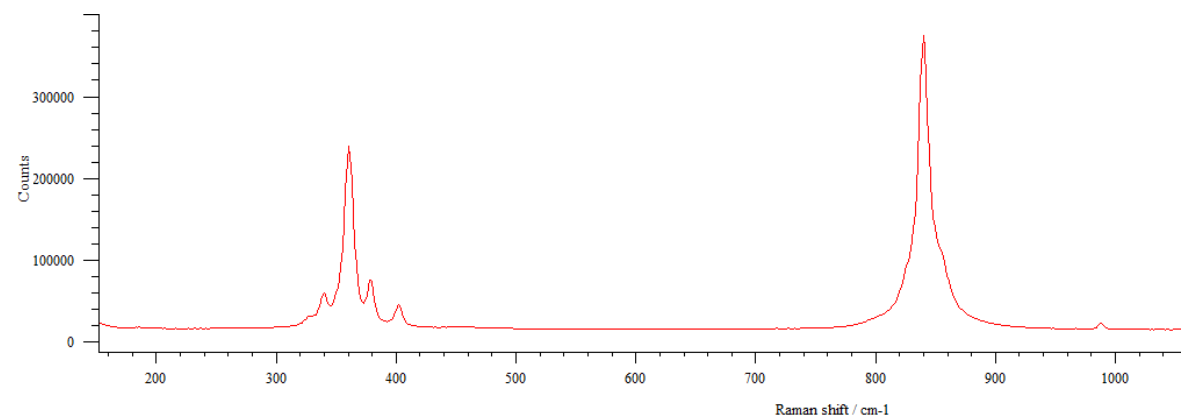
Tab. 7. Měřené sloučeniny CrIII a CrVI.

Sloučenina	Chemický vzorec	Ramanovy píky [cm^{-1}]	Laser [nm]
dichroman draselný	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	252m,411w,530m,734vw,1049vs,1059vs	785
dusičnan chromitý	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	233s,364s,374m,387s,559m, 570m, 911vs, 930m, 944s, 961m, 966m	785
chromová žlut'	PbCrO_4	139s,255m, 362vs, 381s, 404s, 862vs	785

Pozn.: specifikace intenzity píků v Ramanových spektrech: vw – very weak, w – weak, m – medium, s – strong, vs – very strong.



Obr. 16. Dichroman draselný $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Obr. 17. Dusičnan chromitý ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)Obr. 18. Chromová žluť PbCrO_4

6.1.4 Zhodnocení použití Ramanovy spektroskopie

Pomocí Ramanovy spektroskopie můžeme analyzovat širokou škálu prvků, její uplatnění můžeme nalézt v mnoha směrech. Má velký potenciál pro identifikaci chromu s benefitem přímého určení valence. Velkou výhodou představuje skutečnost, že při analýze vzorku není vzorek ovlivněn možnými chemickými reakcemi. Měření je velmi rychlé a efektivní. Další výhodou je, že nejsou žádné zvláštní požadavky pro přípravu vzorků a je zde velmi malá pravděpodobnost, že by došlo k jeho zničení.

ZÁVĚR

Mnohé ze známých a účinných karcinogenů se vyskytují v běžném nebo pracovním prostředí člověka, kde svou přítomností ohrožují zdraví obyvatelstva.

V úvodní části mé diplomové práce jsem se zabýval chromem, jeho vlastnostmi, využitím a jeho sloučeninami. V další kapitole byla vypracována zdravotní rizika sloučenin chromu. V jedovatosti sloučenin chromu jsou velmi značné rozdíly, které jsou významně vázány na míru valence chromu. Nejtoxičtější jsou sloučeniny šestimocného chromu, kontakt se šestimocným chromem ve formě prachu, v kapalném nebo pevném stavu má nepříznivé účinky na lidské zdraví. Vstupními branami CrVI do lidského organismu jsou především dýchací cesty a kůže, trávicím ústrojím se sloučeniny chromu vstřebávají špatně. Studiemi prováděnými na pokusných laboratorních zvířatech a studiemi epidemiologickými, které hodnotily délku a míru expozice na lidské zdraví byl potvrzen alergizující, dráždivý a karcinogenní účinek. Byl prokázán zvýšený výskyt karcinomu plic u osob zaměstnaných v průmyslu na zpracování a výrobu sloučenin chromu.

Při hodnocení toxicity chromových sloučenin musí být zvaženo několik faktorů, mezi nimi i redukce šestimocného chromu v těle na chrom trojmocný. Chrom můžeme stanovit vyšetřením moči a krve, určení chromu má význam jako indikátor expozice.

V souvislosti se zdravotními riziky byly v naší republice přijaty příslušné právní předpisy, které stanovují podmínky ochrany zdraví při práci s chromem a jeho sloučeninami, nejvyšší přípustné expoziční limity a nejvyšší přípustné koncentrace. Při překročení závazných limitů jsou zaměstnavatelé povinni učinit opatření před účinky nadměrné expozice. V rámci právních předpisů v oblasti životního prostředí jsou pro chrom stanoveny požadavky na jakost pitné vody, limity pro výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmy, jsou definovány možnosti používání určitých forem chromu při výrobě doplňků stravy, limitní hodnoty pro průmyslové odpadní vody, ukazatele jakosti surové povrchové vody, emisní limity Cr při výrobě skla apod.

V praktické části jsem vypracoval literární rešerši metod pro měření malých koncentrací šestimocného chromu. Z provedené literární rešerše vyplývá, že v dnešní době existuje celá řada metod pro měření malých koncentrací a technologický pokrok nám zaručuje podrobnější a přesnější analýzy prvků a jejich sloučenin. V závěrečné části mé práce jsem

prováděl experiment pomocí Ramanovy spektroskopie, která je metodou pro identifikaci materiálů na základě jejich charakteristické struktury a v posledních letech stále více proniká do celé řady vědních i průmyslových oborů. Podle naměřených výsledků v experimentu bylo snahou identifikovat chrom ve vybraných vzorcích. Ze tří vybraných vzorků byl chrom zjištěn pouze v jednom z nich a to ve vzorku barevné lamely vyrobené v Bělorusku. Po srovnání s databází sloučenin byla identifikována sloučenina šestimocného chromu, jednalo se o chromovou žluť - PbCrO_4 . V druhé části laboratorní zkoušky byly analyzovány 3 sloučeniny: sloučenina trojmocného chromu (1 vzorek) a šestimocného chromu (2 vzorky). Získaná Ramanova spektra, srovnáme-li trojmocnou a šestimocnou sloučeninu, vykazují rozdíly, čímž byla potvrzena možnost rozlišení různých valencí chromu. Ramanova spektroskopie umožňuje nejen identifikaci chromu, ale také rozlišení jeho trojmocné a šestimocné varianty. Z uvedeného grafického znázornění také vyplývá, že ve struktuře sloučenin se nacházejí i jiné vazby než jen ty s chromem. Je tedy významnou metodou pro stanovení šestimocného chromu v oblasti ochrany zdraví a životního prostředí.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Chrom. *Arnika* [online]. Praha, c2014 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://arnika.org/chrom>
- [2] Chrom. *Prvky* [online]. Praha, c2009 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/24.html>
- [3] Chrom a jeho sloučeniny. *Irz* [online]. [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: http://www.irz.cz/repository/latky/chrom_a_jeho_slouceniny.pdf
- [4] ŠVESTKA, Bedřich. *Pracovní lékařství*. 1. Avicenum, 1978. ISBN 08-060-78.
- [5] JOUKALOVÁ, Zuzana, Milana ŠACHLOVÁ a Lumír KOMÁREK. *Prevence nádorových onemocnění: Nejčastější nádorová onemocnění*. 1. vyd. Praha: Státní zdravotní ústav, 2007. ISBN 978-80-7071-291-7
- [6] BARDODĚJ, Zdeněk. *Expoziční testy v průmyslové toxikologii*. Avicenum, 1980, str. 134. ISBN 08-018-80.
- [7] National Institute for Occupational Safety and Health, Comments to OSHA. *cdc* [online]. 2002 [cit. 2016-05-10]. Dostupné z: http://www.cdc.gov/niosh/topics/hexchrom/pdfs/crvi_niosh_osha.pdf
- [8] Toxicita chrómu a jeho sloučenin. *Toxicology* [online]. UNITED-NUKE [cit. 2016-05-10]. Dostupné z: <http://www.toxicology.cz/modules.php?name=News&file=article&sid=29>
- [9] Factsheetscancer. *Iarc* [online]. IARC, 2016 [cit. 2016-05-10]. Dostupné z: http://globocan.iarc.fr/Pages/fact_sheets_cancer.aspx
- [10] Chrom. *Celostnimedica* [online]. 2004 [cit. 2016-05-10]. Dostupné z: <http://www.celostnimedica.cz/chrom.htm>
- [11.] Chromium(VI) compounds. *Iarc* [online]. IARC, 2016 [cit. 2016-05-10]. Dostupné z: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C-9.pdf>
- [12] MARHOLD, Josef. *Přehled průmyslové toxikologie*. Avicenum, 1980. ISBN 08-035-80
- [13] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological profile for chromium* [online]. Dostupné z: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf>
- [14] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 3., přeprac. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999. ISBN 80-03-00525-6.
- [15] CAROLI, Sergio. *Element speciation in bioinorganic chemistry*. New York: Wiley, c1996. ISBN 0471576417

- [16] Chrom a jeho sloučeniny. *Irz* [online]. [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: http://www.irz.cz/repository/latky/chrom_a_jeho_slouceniny.pdf
- [17] BENEŠ, Stanislav. *Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí*. Praha: Agrospoj, 1994. ISBN 80-7084-090-0.
- [18] VOJTĚŠEK, Martin, Pavel MIKUŠKA a Zbyněk VEČEŘA. Výskyt, zdroje a stanovení kovů v ovzduší. : *Chemické listy* [online]. 2009, (2) [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_02_136-144.pdf
- [19] ZAPLETAL, Miloš. *Atmosférická depozice acidifikačních činitelů na území České republiky*. Opava: Slezská univerzita, 1997. ISBN 80-85879-68-9.
- [20] Návrh nařízení o klasifikaci a označování látek a směsi. *Szu* [online]. 2016 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://www.szu.cz/tema/pracovni-prostredi/navrh-narizeni-ghs-o-klasifikaci-a-oznacovani-latek-a-smesi-1>
- [21] Podmínky ochrany zdraví při práci pro pracovní prostředí. *Portál gov* [online]. 2016 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://portal.gov.cz/app/zakony/zakonPar.jsp?idBiblio=65267&nr=361~2F2007&rpp=15#local-content>
- [22] Vodní zákon. *Portál gov* [online]. 2016 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <https://portal.gov.cz/app/zakony/zakonPar.jsp?idBiblio=51514&nr=254~2F2001&rpp=15#local-content>
- [23] Nařízení vlády č. 401/2015 Sb.. *TZBinfo* [online]. 2016 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/pravni-predpisy/narizeni-c-401-2015-sb-o-ukazatelich-a-hodnotach-pripustneho-znecisteni-povrchovych-vod-a-odpadnich-vod>
- [24] Vše o vodě. *Pvk* [online]. VIZUS, 2016 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://www.pvk.cz/vse-o-vode/vyhlaska-c-252-2004-sb/>
- [25] Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 38/2001 Sb.. *Eagri* [online]. Ministerstvo zemědělství, 2015 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/ostatni/Legislativa-ostatni_uplnazneni_vyhlaska-2001-38.html
- [26] Nařízení komise Evropského společenství č. 1170/2009 *EUR-Lex* [online]. 2016 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=uriserv%3AOJ.L_.2009.314.01.0036.01.CES
- [27] Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 54/2004 Sb. *Eagri* [online]. Ministerstvo zemědělství, 2015 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/ostatni/Legislativa-ostatni_uplnazneni_vyhlaska-2004-54.html
- [28] Vyhláška Ministerstva zdravotnictví 275/2004 Sb. *Eagri* [online]. Ministerstvo zemědělství, 2015 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z:

http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/chronologicky-prehled/Legislativa-ostatni_puvodni-zneni_vyhlaska-2004-275-potr.html

[29] Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 415/2012 Sb. *Mzp* [online]. Ministerstvo životního prostředí, 2016 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/main_topic.xsp?documentId=ae682a6b5e42e986c1257ba60025d8b5

[30] Vyhláška Ministerstva zemědělství č. 428/2001 Sb. *Eagri* [online]. Ministerstvo zemědělství, 2015 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/101326608.html>

[31] Atomová absorpční spektrometrie. *Vscht* [online]. 2016 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://web.vscht.cz/~koplikr/Atomova%20%20spektrometrie.pdf>

[32] MESTEK, Oto. *Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem* [online]. Praha, 2010 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_ICP-MS_2010.pdf

[33] MAREČEK, R., PLAČEK, L. *Speciační analýza pomocí IC-ICP-MS – sňatek z lásky i z rozumu*. Chemagazín. 2014, 6: 22.

[34] Obrázek ICP-OES. *Directindustry* [online]. 2016 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://www.directindustry.com/prod/skylay-instrument/product-54641-1070681.html>

[35] ICP-OES. *Cheminfo* [online]. [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: http://cheminfo.chemi.muni.cz/chem_sekce/predmety/C7300/AES/ICP-OES.pdf

[36] ČSN ISO 11083. *Jakost vod. Stanovení chromu(VI). Spektrofotometrická metoda s 1,5-difenylykarbazidem*. Praha: Český normalizační institut, 1995.

[37] MICHALČÁKOVÁ, Iveta. *Spektroskopické metody charakterizace materiálu (UV/VIS, FTIR)*. Zlín, 2008. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická. Vedoucí práce Mgr. Barbora Lapčíková, Ph.D.

[38] DAI, Jun, FengLian REN a ChunYuan TAO. *Adsorption of Cr (VI) and speciation of Cr (VI) and Cr (III) in aqueous solutions using chemically modified chitosan*. International journal of environmental research and public health. 2012, 9.5: 1757-1770.

[39] Ramanova spektroskopie. *Lao* [online]. LAO - průmyslové systémy, 2014 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://www.lao.cz/aplikace-79/mereni-spektralnich-charakteristik-98/ramanova-spektroskopie-216>

[40] VAŠKOVÁ, Hana. *Impact of hexavalent chromium in leather goods and chrome-tanned waste on human health and to the environment*. International Journal of Mathematical Models and Methods in Applied Sciences. 2013, 7.5: 576-583. ISSN 1998-0140.

- [41] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-86369-07-02.
- [42] Moderní analytické metody v mineralogii. *SCI* [online]. Brno: Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, 2011 [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: http://www.sci.muni.cz/~sulovsky/Vyuka/Mod_metody/Modmetody1.pdf
- [43] Fotoelektronova spektroskopie. *VŠCHT* [online]. VŠCHT, 2014 [cit. 2016-05-10]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010359/07-Fotoelektronova-spektroskopie.pdf>
- [44] X-raydiffraction. *Bruker* [online]. Bruker, 2016 [cit. 2016-05-10]. Dostupné z: <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction>
- [45] Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. *Chempoint* [online]. Brno: Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, 2016 [cit. 2016-05-10]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difracni-analyza-na-praskovych-vzorcich>
- [46] ZELENÁKOVÁ, Adriana. *Využitie metodik SAXS, ASAXS a XANEX*. Košice, 2002.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Cr	Chrom
CrII	Dvojmocný chrom
CrIII	Trojmocný chrom
CrVI	Šestimocný chrom
PEL	Přípustné expoziční limity
NPK	Nejvyšší přípustné koncentrace
ČSN	Česká technická norma
pH	Potenciál vodíku
Al	Hliník
Ca	Calcium
Mg	Magnesium
Ti	Titan
Co	Kobalt
Ni	Nikl
Pb	Olovo
Ba	Baryum
Sc	Skandium
AAS	Atomové absorpční spektroskopie
IC	Iontová chromatografie
UV	Ultrafialová
XPS	Fotoelektronová spektroskopie
XRD	Rentgenová difrakce
XANEX	Mikrorentgenová absorpční spektroskopie
ICP-MS	Hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES	Emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Incidence a mortalita karcinomu plic v roce 2012.	10
Obr. 2. Účinek CrIII a CrVI na kůži.	12
Obr. 3. Grafické znázornění koloběhu v životním prostředí.	14
Obr. 4. Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem.	25
Obr. 5. Sestava pro speciální analýzu IC-ICP-MS.	26
Obr. 6. Schéma optického emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem.	28
Obr. 7. Základní schéma Ramanovy spektroskopie.	32
Obr. 8. ESCALAB 250Xi - XPS spektrometr.	35
Obr. 9. Rentgenový difraktometr Empyrean od firmy Panalytica.[44]	36
Obr. 10. Znázornění tvaru spektra bezprostředně za hranou.[46]	37
Obr. 11. Mikrorentgenová absorpční spektroskopie hran.[46]	38
Obr. 12. Ramanův mikroskopinViaBasis od firmy Renishaw.	39
Obr. 13. Žlutě natřená lamela odstín RAL 1007.	41
Obr. 14. Chromová barva s označením CP51 od firmy Agama	41
Obr. 15. Syntetická žlutá chromová barva.	41
Obr. 16. Dichroman draselný $K_2Cr_2O_7$	42
Obr. 17. Dusičnan chromitý $(Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$	43
Obr. 18. Chromová žluť $PbCrO_4$	43

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Fyzikální a chemické vlastnosti chromu.	6
Tab. 2. Přípustné expoziční limity (PEL) a nejvyšší přípustné koncentrace (NPK-P).....	18
Tab. 3. Limitní hodnoty pro průmyslové odpadní vody.	19
Tab. 4. Požadavky na obsah vitaminů a minerálních látek u dietních potravin pro zvláštní lékařské účely, které nejsou určeny pro výživu kojenců.	20
Tab. 5. Požadavky na obsah vitaminů a minerálních látek u dietních potravin pro zvláštní lékařské účely k výživě kojenců.	21
Tab. 6. Získaná data z naměřených vzorků.	40
Tab. 7. Měřené sloučeniny CrIII a CrVI.	42