

Stanovení těžkých kovů v kosmetických produktech

Bc. Martina Nemšovská

Diplomová práce
2020

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Martina Nemšovská**
Osobní číslo: **T18360**
Studijní program: **N2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Technologie tuků, detergentů a kosmetiky**
Forma studia: **Kombinovaná**
Téma práce: **Stanovení těžkých kovů v kosmetických produktech**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši o výskytu těžkých kovů k kosmetických produktech.
2. Proveďte literární rešerši o metodách chemické analýzy vybraných kosmetických produktů se zaměřením na stanovení obsahu těžkých kovů.
3. Nalezené informace přehledně zpracujte a kriticky zhodnoťte.
4. Na základě prostudovaných informačních zdrojů se pokuste navrhnout vhodný postup mineralizace a analýzy vzorků kosmetických přípravků s hydrofobní maticí.

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

Seznam doporučené literatury:

1. MICHÁLEK, Irmina Maria, Emma K.T. BENN, Florentino Luciano Caetano DOS SANTOS, Sharon GORDON, Chi WEN and Bian LIU. A systematic review of global legal regulations on the permissible level of heavy metals in cosmetics with particular emphasis on skin lightening products. *Environmental Research*. 2019, 170, 187-193. DOI: 10.1016/j.envres.2018.12.029. ISSN 00139351.
2. PENG, Yaotian, Yi SHEN, Moyan GE, Ziyang PAN, Weiming CHEN and Bin GONG. Efficient extraction of heavy metals from collagens by sulfonated polystyrene nanospheres. *Food Chemistry*. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.09.111. ISSN 03088146.
3. VELLA, Andrew and ATTARD, Everaldo. Analysis of Heavy Metal Content in Conventional and Herbal Toothpastes Available at Maltese Pharmacies. *Cosmetics* 2019, 6(2), 28; <https://doi.org/10.3390/cosmetics6020028>
4. VONDRUŠKA, M. Chemické listy. AAS stanovení toxických kovů v kosmetických olejích cestou vodné emulze. 1995, č. 89, 383-386.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.**
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2020**

Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Marián Lehocký, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 20. února 2020

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji 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 diplomové 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 obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Diplomová práca sa zaoberá všeobecnou charakteristikou ťažkých kovov, ich výskytom v kozmetických výrobkoch a zdravotnými rizikami pre ľudí. V ďalších kapitolách sa pojednáva o metódach rozkladu vzoriek, ktoré sa mali pripraviť na analýzu a o metódach, ktoré slúžia na stanovenie ťažkých kovov v kozmetických produktoch. V poslednej kapitole je zahrnutá vlastná mineralizácia vzorky a navrhnutý vhodný postup na vlastnú analýzu vzoriek kozmetických prípravkoch.

Kľúčová slova: ťažký kov, kozmetický produkt, mineralizácia, atómová absorpčná spektrometria

ABSTRACT

The thesis deals with the general characteristics of heavy metals, their occurrence in cosmetics and health risks for people. The following chapters deal with the methods of decomposition of the samples to be prepared for analysis and with the methods used to determine heavy metals in cosmetics products. The last chapter includes the actual mineralization of the sample and proposed a suitable procedure for the own chemical analysis of samples of cosmetics products.

Keywords: heavy metal, cosmetics products, mineralization, atomic absorption spectrometry

Chcela by som sa veľmi poďakovať vedúcemu mojej diplomovej práce doc. Ing. Vratislavovi Bednaříkovi Ph. D., za ochotu pomôcť kedykoľvek bolo treba, odborné vedenie a za vecné pripomienky.

Tiež by som sa chcela poďakovať manželovi, rodičom a súrodencom, ktorí ma podporovali pri mojej ceste za vytúženým cieľom.

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

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 ŤAŽKÉ KOVY	10
1.1 OLOVO	10
1.2 KADMIUM	12
1.3 ORTUŤ	13
1.4 CHRÓM	14
1.5 NIKEL	15
1.6 ŽELEZO	16
2 KOZMETICKÉ VÝROBKY	17
2.1 ROZDELENIE KOZMETICKÝCH VÝROBKOV	17
2.2 ŤAŽKÉ KOVY A KOZMETICKÉ VÝROBKY.....	18
2.3 STANOVENÉ LIMITY KONCENTRÁCIÍ VYBRANÝCH KOVOV V KOZMETIKE.....	20
3 METÓDY CHEMICKEJ ANALÝZY ŤAŽKÝCH KOVOV	22
3.1 ATÓMOVÁ ABSORPČNÁ SPEKTROMETRIA	24
3.2 ATÓMOVÁ EMISNÁ SPEKTROMETRIA	27
3.3 PLAMEŇOVÁ ATÓMOVÁ ABSORPČNÁ SPEKTROMETRIA	28
3.4 ATÓMOVÁ ABSORPČNÁ SPEKTROMETRIA S GRAFICKOU PECOU.....	29
3.5 HMOTNOSTNÁ SPEKTROMETRIA S INDUKČNE VIAZANOU PLAZMOU	30
4 MINERALIZÁCIA VZORIEK	31
4.1 METÓDY ROZKLADU NA SUCHEJ CESTE	31
4.2 METÓDY ROZKLADU NA MOKREJ CESTE.....	32
5 VLASNTÁ MINERALIZÁCIA A ANALÝZA VZORKY	33
5.1 MINERALIZÁCIA VZORKY	33
5.2 ANALÝZA VZORKY.....	33
ZÁVĚR	35
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	36
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	40
SEZNAM OBRÁZKŮ	41
SEZNAM TABULEK	42

ÚVOD

Ťažké kovy sú kovy, ktoré majú hustotu vyššiu ako 5 g/cm^3 . Ide o esenciálne a neesenciálne stopové prvky, ktoré sú veľmi toxické a môžu byť ľahko absorbované rastlinami a živočíšnymi tkanivami. Patrí sem napríklad olovo, ortuť, nikel, kadmium, meď a iné.

Kozmetický výrobok je každá látka alebo zmes, ktorá je určená na kontakt s rôznymi vonkajšími časťami ľudského tela (pokožka, vlasové systémy, nechty, pery a vonkajšie pohlavné orgány) alebo so zubami a sliznicou ústnej dutiny na účely výlučne, alebo najmä ich čistenia, parfumovania, zmeny ich vzhľadu, ich ochrany, udržiavania v dobrom stave alebo úpravy telesného pachu.

Diplomová práca sa zaoberá všeobecnou charakteristikou ťažkých kovov, kde sa nachádzajú, ich chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami a hlavne aj zdravotnými rizikami pre ľudské telo. V ďalšej kapitole je zmienené, ako definujeme kozmetické výrobky, ich rozdelenie, zoznam látok ktoré môžu a ktoré naopak nemôžu obsahovať.

V ďalších kapitolách je popísané o príprave vzoriek pre analytické metódy, ktoré slúžia na stanovenie ťažkých kovov v kozmetických výrobkoch.

Cieľom tejto diplomovej práce bolo urobiť literárnu rešerš o metódach chemickej analýzy vybraných kozmetických produktov so zameraním na stanovenie ťažkých kovov a navrhnutím vhodného postupu mineralizácie a analýzy vybraných vzoriek.

I. TEORETICKÁ ČASŤ

1 ŤAŽKÉ KOVY

Z celkového počtu 118 identifikovaných prvkov je asi 80 kovových prvkov. Tieto kovové prvky sa dajú rozdeliť do dvoch skupín: tie, ktoré sú nevyhnutné na prežitie, napríklad železo a vápnik, a tie, ktoré sú toxické, napríklad kadmium a olovo [1]. Najobávanejšou skupinou kovov s negatívnym účinkom pre organizmy sú ťažké kovy (majú hustotu vyššiu ako 5 g/cm³). Jedná sa o esenciálne a neesenciálne stopové prvky ako Ag, Au, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb a Zn. Sú veľmi toxické, buď už ako ióny alebo v určitých typoch zlúčenín, ktoré sú rozpustné vo vode a môžu tak byť ľahko absorbované rastlinami a živočíšnymi tkanivami. Po vstrebaní sa kovy zlučujú s biomolekulami (proteínmi a nukleovými kyselinami), čím narušujú funkciu týchto molekúl. Toxicita je závislá na ich vlastnostiach, koncentrácii a chemickej špecializácii, teda v akej forme sa kov práve vyskytuje. Ďalším dôležitým parametrom je pH a oxidoredukčný potenciál prostredia [1].

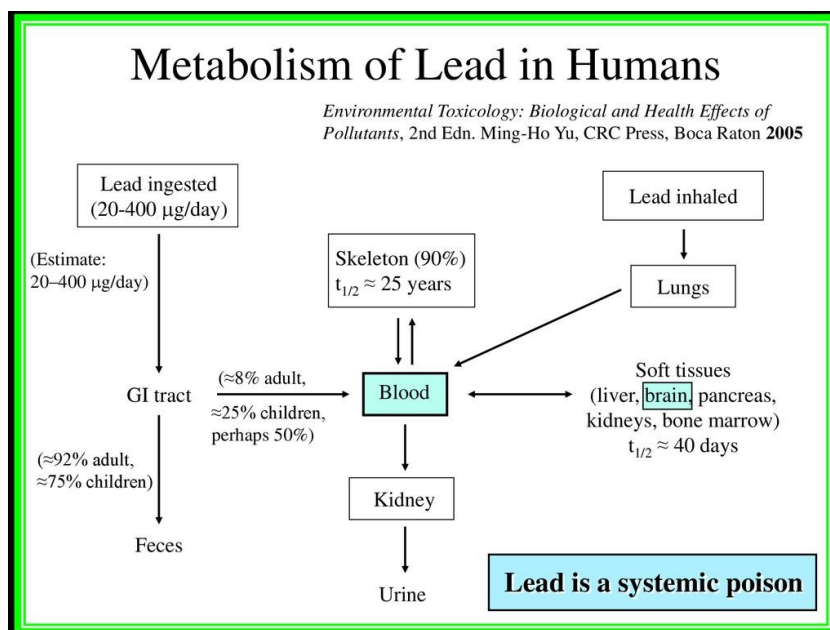
1.1 Olovo

Olovo je namodralý sivý kov prirodzene sa vyskytujúci v malom množstve v zemskej kôre. Olovo je mäkký, veľmi odolný proti korózii, hustý, ťažný a kujný kov, ktorý sa používa najmenej 5000 rokov [2]. Olovo je najbežnejším z ťažkých kovov. V prírode existuje niekoľko stabilných izotopov, z ktorých je najčastejšia ²⁰⁸Pb. Priemerná molekulová hmotnosť olova je 207,2 a teplota topenia je 327 °C [1]. Olovo je prítomné v pitnej vode v dôsledku rozpúšťania z prírodných zdrojov alebo z potrubí, ktorými sú zásobované domácnosti. Množstvo olova z pitnej vody, ktoré sa môže rozpustiť, závisí od niekoľkých faktorov, vrátane kyslosti (pH), mäkkosti vody a doby státia vody v potrubí. Potraviny môžu byť kontaminované prirodzene sa vyskytujúcim olovom v pôde, ako aj olovom zo zdrojov, ako je voda použitá na varenie [1]. Jedlo je hlavným zdrojom príjmu Pb pre ľudí a zvieratá. Rastlinné krmivo môže byť kontaminované Pb jeho absorpciou z okolitého vzduchu a pôdy. Taktiež zvieratá môžu prehltnúť rastliny kontaminované olovom. Do tráviaceho traktu ľudí, môže olovo vniknúť po konzumácii, či už rastlinnej alebo živočíšnej strave. Je známe, že vegetácia rastúca v blízkosti diaľnice akumuluje veľké množstvo Pb z výfukových plynov z automobilov. Nedávne štúdie však ukazujú, že v Spojených štátoch sa hladiny olova v tejto vegetácii po použití bezolovnatého benzínu výrazne znížili [2]. Olovo môže byť v ľudskom tele absorbované inhaláciou, požitím, dermálnym kontaktom alebo prenosom cez placentu. U dospelých sa približne 10% požitého olova absorbuje do tela. Malé deti absorbujú 40% až 53% olova požitého z potravy. Akonáhle je olovo absorbované, dostane sa do mäkkých

tkanív ako je krv, pečeň, pľúca, slezina, obličky a kostná dreň, alebo do kostného tkaniva. Z celkového množstva olova sa v kostre akumuluje približne 80 - 95% u dospelých a asi u 73% detí [1].

Medzi príznaky a prejavy otravy olovom patria nevoľnosť, zvracanie, anorexia, halucinácie, bezvedomie, problémy so správaním u detí, únava, apatia, nemotornosť, zápcha, kóma, kŕče, mrzutosť, únava, vypadávanie vlasov, letargia, bolesť kĺbov, strata chuti do jedla, strata svalovej hmoty, koordinácia, záchvaty, periférna neuropatia, kognitívna dysfunkcia, poruchy spánku. Medzi zdravotné riziká olova u detí patria poruchy učenia, záchvaty a smrť. Vystavenie vysokým koncentráciám olova spôsobuje vážne poškodenie mozgu a obličiek dospelých a detí a potrat u tehotných žien [3].

Hladiny olova v krvi, ktoré sa predtým považovali za bezpečné, sa teraz chápu tak, že ohrozujú zdravie a poškodzujú viac orgánov, a to aj bez zjavných príznakov. Najkritickejším dôsledkom nízkej úrovne toxicity olova v maternici a počas detstva je poškodenie vyvíjajúceho sa mozgu a nervového systému. Imunitný, reprodukčný a kardiovaskulárny systém je tiež nepriaznivo ovplyvnený relatívne nízkou úrovňou vystavenia olovu - to znamená menej ako 10 $\mu\text{g}/\text{dl}$ [4]. Dôsledky poškodenia mozgu vystavením olovu v ranom veku sú strata inteligencie, skrátenie pozornosti a narušenie správania. Tieto účinky sú neliečiteľné a nezvratné. Spôsobujú zníženie funkcie mozgu, ktorá pretrváva počas celého života [4].

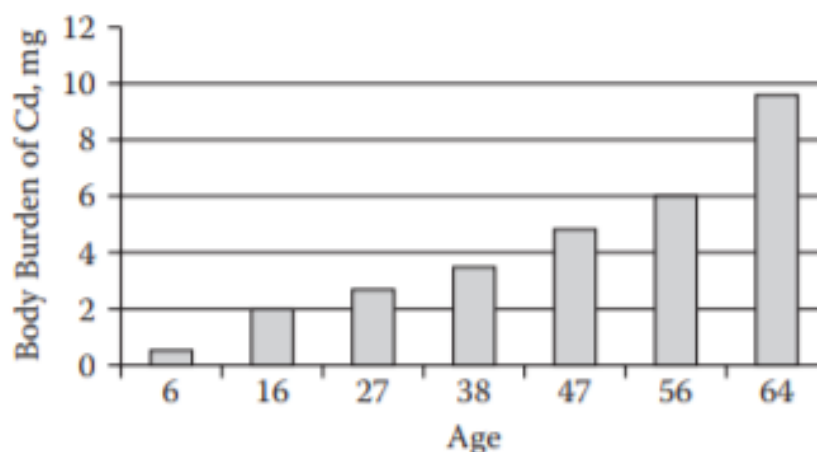


Obr.1 Metabolizmus olova v ľudskom tele [3]

1.2 Kadmium

Kadmium je prírodný prvok v zemskej kôre. Zvyčajne sa vyskytuje ako minerál v kombinácii s inými prvkami. Kadmium sa kombinuje s kyslíkom za vzniku oxidu kadmia, s chlóróm za vzniku chloridu kadmia a so sírou za vzniku sulfidu kadmia alebo síranu kadmia. Kadmium má mnoho použití, vrátane batérií, pigmentov, kovových povlakov a plastov. K expozícii kadmia a zlúčenín kadmia dochádza predovšetkým na pracoviskách počas ťažby, tavenia, spracovania, zloženia výrobkov a výroby batérií [3].

Kadmium je strieborne biely, lesklý kov, je mäkký a ťažný a má relatívne vysoký tlak pár. Kadmium je takmer vždy dvojmocné, chemicky sa veľmi podobá zinku a vyskytuje sa takmer vo všetkých zinkových rudách izomorfnou náhradou [1]. Kadmium sa v súčasnosti nepovažuje za nevyhnutnú živinu pre zvieratá alebo ľudí. Niekoľko štúdií na ľudských subjektoch naznačuje, že 4–7% jednotlivej dávky požitého kadmia sa vstrebáva z čreva. V štúdiách na zvieratách sa absorpcia dusičnanu kadmia alebo chloridu kadmia pohybovala v rozmedzí od 0,5% do 3%. Celkové množstvo absorbované ľuďmi bolo odhadnuté na 0,0002 - 0,005 mg⁻¹ za deň [1]. Absorbované kadmium sa hromadí hlavne v obličkovej kôre a pečeni. Pankreas, štítna žľaza, žlčník a semenníky môžu tiež obsahovať relatívne vysoké koncentrácie kadmia. Niekoľko štúdií naznačuje, že hromadenie kadmia v ľudskom tele závisí na veku [1].



Obr. 2 Akumulácia kadmia v ľudskom tele v rôznom veku [2].

Ľudia vystavení kadmiu trpia nevoľnosťou, zvracaním, kŕčmi v bruchu, hnačkami, zvýšeným slinením, hemoragickou gastroenteritídou, bolesťami hlavy, závratmi, kašľom,

dýchavičnosťou, zimnicou, anémiou, artritídou, cirhózou pečene, renálnou kortikálnou nekrózou a kardiomyopatiou. Akútna inhalácia kadmia spôsobuje podráždenie nosohltanu, bolesť na hrudníku, pľúcny edém, emfyzém, bronchiolitídu, alveolitídu a renálnu kortikálnu nekrózu, najmä nekrózu buniek proximálneho tubulu. Dlhodobé vystavenie vysokým koncentráciám kadmia má nepriaznivé účinky na kostrový systém, artritídu, kardiovaskulárny systém / hypertenziu. Kadmium je ľudský karcinogén. U laboratórných zvierat spôsobuje rakovinu pľúc, prostaty, semenníkov, hematopoetického systému, pečene a pankreasu. U priemyselných pracovníkov má expozícia kadmiu za následok nádory pľúc a prostaty [3]. Kadmium sa kvôli svojej akútnej toxicite, umiestnilo s olovom a ortuťou v najtoxickejšej kategórii ťažkých kovov kategórie „Big Three“ s najväčším potenciálnym rizikom pre ľudí a životné prostredie. Kadmium je jedným z kovov, ktoré sú najviac absorbované živými bunkami akumulovanými vegetáciou. Patrí tiež medzi najtoxickejšie pre živé organizmy a s väčšou pravdepodobnosťou sa vylúhuje z priemyselného odpadu [1].

1.3 Ortuť

Ortuť je hustý, strieborne biely kov, ktorý sa topí pri $-38,9^{\circ}\text{C}$. Ortuť je prítomná v zemskej kôre v priemernej koncentrácii $0,08\text{ mg/kg}$. Ortuť a jej zlúčeniny sa používajú v stomatologických prípravkoch, teplomeroch, fluorescenčných a ultrafialových lampách a vo farmaceutických výrobkoch a ako fungicídy vo farbách, vo výrobných procesných vodách a pri morení semien [1]. Ortuť je jediný bežný kov, ktorý je pri izbovej teplote tekutý. Má vysokú špecifickú hmotnosť, 13,6-krát vyššiu ako voda. Jeho teplota varu je 357°C , čo je relatívne nízka teplota [3].

Mnoho zlúčenín ortuti je prchavých látok a najviac sa rozkladajú za vzniku ortuti. Elementárna ortuť má výrazný tlak pár dokonca aj pri teplote okolia, ale s výnimkou zvýšených teplôt nereaguje ľahko s kyslíkom vo vzduchu. Ortuť (Hg^{2+}) tvorí kovalentné aj iónové väzby. To spôsobuje relatívne nízku rozpustnosť HgCl_2 vo vode a vyššiu rozpustnosť v organických rozpúšťadlách. Ortuť môže tiež tvoriť komplexy prijímaním párov elektrónov z ligandov. Kovalentná vlastnosť ortuti umožňuje stabilnú väzbu medzi ortuťou a uhlíkom a tvorbu organokovových zlúčenín [1]. Ortuť je prirodne sa vyskytujúci kov rozptýlený v ekosystéme. Kontaminácia životného prostredia ortuťou je spôsobená prírodnými aj antropogénnymi zdrojmi. Prírodné zdroje zahŕňajú sopečnú činnosť, eróziu sedimentov obsahujúcich Hg a plynné emisie zo zemskej kôry [2].

Toxické účinky ortuti závisia od jej chemickej formy a spôsobu expozície. Metyl ortuť (CH_3Hg) je najtoxickejšou formou. Ovpľyňuje imunitný systém, mení genetické a enzýmové systémy a poškodzuje nervový systém vrátane koordinácie a zmyslov dotyku, chuti a zraku. Metyl ortuť je obzvlášť škodlivá pre vývoj embryí, ktoré sú 5 až 10 krát citlivejšie ako dospelí jedinci. Medzi príznaky otravy ortuťou patria zhoršenie periférneho videnia a znížená citlivosť. Otrava ortuťou tiež spôsobuje nedostatočnú koordináciu pohybov pri písaní, poškodenie reči, sluchu a chôdze, svalovú slabosť, kožné vyrážky, výkyvy nálad, strata pamäti a mentálne poruchy. Dlhodobé vystavenie vysokej koncentrácii ortuti spôsobuje tras, nespavosť, plachosť, emocionálnu nestabilitu, depresiu, anorexiu, vazomotorické narušenie, nekontrolované potenie a začervenanie, bolesti hlavy, polyneuropatiu, obličkové zlyhanie, demencia, strata vlasov, svrbenie, diaforéza, tachykardia, hypertenzia a neuromuskulárne zmeny, ako sú slabosť, svalová atrofia a svalové zášklby. Všetky formy ortuti sú toxické pre plod a metyl-ortuť najľahšie prechádza placentou [3].

1.4 Chróm

Chróm je jedinečný medzi regulovanými toxickými prvkami v životnom prostredí. Viac ako 100 rokov sa bežne používa vo forme rôznych zliatin a zlúčenín. Chróm existuje v troch bežných stabilných valenčných stavoch; v poradí všeobecne zvyšujúcej sa toxicity sú to elementárne chrómy, trojmocný chróm a šesťmocný chróm. Prvé aplikácie zahŕňali chrómové pigmenty a trieslové roztoky. V posledných desaťročiach sa chróm tiež široko používa v zliatinách chrómu a chrómovaní. Niekoľko miliónov pracovníkov na celom svete je vystavených vzdušným výparom, hmlám a prachu obsahujúcemu chróm alebo jeho zlúčeniny [3]. Z pracovných situácií, v ktorých dochádza k vystaveniu chrómu, sa najvyššia expozícia šesťmocného chrómu vyskytuje počas výroby chróman, zvarania, výroby chrómového pigmentu, chrómovania a nástreku. Najvyššia expozícia iným formám chrómu sa vyskytuje počas ťažby, výroby ferrochrómu a ocele, zvarania, rezania a brúsenia zliatin chrómu. Šesťmocný chróm a trojmocný chróm sa používajú na chrómovanie, farbenie a pigmenty, vyčiňovanie kože a na ochranu dreva. Chróm sa uvoľňuje do ovzdušia predovšetkým spaľovacími procesmi a hutníckym priemyslom. Expozícia chrómu pri vdychovaní sa vyskytuje viac v priemysle zvarania nehrdzavejúcej ocele [3].

Chróm bol uznaný za nebezpečný prvok v prvých rokoch po jeho objavení. Žiadne správy nenaznačujú, že soli trojmocného chrómu majú vážne toxické účinky. Šesťmocný chróm sa

považuje za smrteľný pri dávke vyššej ako 3 g pre dospelých. Prvými príznakmi sú zvracanie a pretrvávajúca hnačka. Po týždni sa zvyčajne pozoruje hemoragická diatéza a epitáza. Počas hnačiek sa vyskytujú kŕče. Opakovaná pracovná inhalácia šesťmocných zlúčenín chrómu spôsobuje perforácie nazálneho septa a kožné vredy. Pocit a akútna dráždivá dermatitída alebo alergická ekzematózna dermatitída sa často zaznamenali v prípade chronického vystavenia sa výparom kyseliny chrómovej, ako aj zvýšený výskyt rakoviny v dýchacích orgánoch. Mnohí pracovníci zažili bronchiálnu astmu v dôsledku chrómového prachu alebo výparov kyseliny chrómovej. V porovnaní s ortuťou alebo kadmium je environmentálna kontaminácia chrómom triviálna. Napriek tomu boli zaznamenané závažné toxické účinky na rastliny pri koncentráciách šesťmocného chrómu približne 0,5 mg/L [1]. Niekoľko štúdií ukázalo, že zlúčeniny šesťmocného chrómu môžu zvyšovať riziko rakoviny pľúc. Štúdie na zvieratách tiež preukázali zvýšené riziko rakoviny. WHO určila, že šesťmocný chróm je ľudský karcinogén [3].

1.5 Nikel

Nikel je biely kov so slabou žltou farbou. Aj keď je to piaty najčastejšie sa vyskytujúci prvok v biosfére, Ni bol objavený iba ťažbou iných kovov. Nikel je prenášaný vzduchom, vodou a pôdou [2]. Nikel je tvrdý, tvrdší ako železo a vysoko odolný voči hrdzaveniu a korózii. Veľký počet ľudí je alergický na nikel, ktorý spôsobuje viac prípadov alergickej kontaktnej dermatitídy ako všetky ostatné kovy dohromady. Mnoho prípadov alergickej kontaktnej dermatitídy sa vyskytuje pri vystavení obsahu niklu v šperkoch. Nikel má veľa použití v priemysle a pri výrobe spotrebných výrobkov, ako sú nehrdzavejúca oceľ, magnety, razenie mincí a špeciálne zliatiny. Ľudské vystavenie týmto zlúčeninám niklu v šperkoch, mydlách, tukoch a olejoch je známe. Síran nikelnatý sa používa pri galvanizácii, ako moridlo pri farbení, na prípravu iných zlúčenín niklu a vo farbách, lakoch a keramike. Oxidy niklu sa používajú v keramických glazúrach, vo výrobe skla, pri príprave zliatin a v Edisonovej batérii [3]. Dlhodobé vystavenie vysokým koncentráciám niklu a zlúčenín niklu spôsobuje u ľudí otravu a zdravotné poruchy. Patria sem okrem iného bolesti hlavy, závraty, nevoľnosť, zvracanie, bolesť v epigastriu, podráždenie očí a dýchacích ciest, kašeľ, dýchavičnosť (hyperplázia), cyanóza, pľúcny edém (môže byť oneskorenie), slabosť, leukocytóza, pneumonitída, cerebrálny edém, delírium, kŕče, kontaktná dermatitída a senzibilizácia kože a pľúc [3]. Je známe, že nikel a zlúčeniny niklu sú ľudskými karcinogénmi na základe dostatočných dôkazov karcinogenity zo štúdií na ľuďoch, vrátane epidemiologických a mechanických informácií, čo naznačuje príčinnú súvislosť medzi vystavením zlúčeninám

niklu a rakovine ľudí. Zistenia zvýšeného rizika rakoviny u exponovaných pracovníkov sú podporené dôkazmi z experimentálnych zvierat, ktoré ukazujú, že vystavenie sortimentu zlúčenín niklu viacerými spôsobmi spôsobuje zhubné nádory. Predpokladá sa, že výpary a prach zo sulfidu niklu sú karcinogénne a môžu byť tiež rôzne iné zlúčeniny niklu. Chronická expozícia niklu a zlúčeninám niklu sa podieľa na karcinogénnej kontaktnej dermatitíde vyvolanej niklom. Je dobre zdokumentovaný pre človeka a je najčastejším účinkom niklu u ľudí [3].

1.6 Železo

Železo je potrebné pre normálne telesné funkcie zvierat a ľudí a všetkých živých buniek. Je nevyhnutný pre základné metabolické procesy, ako je transport kyslíka, syntéza DNA, oxidačný metabolizmus enzýmov a transport elektrónov. Železo so svojou jedinečnou schopnosťou slúži ako donor aj ako príjemca elektrónov. Železo je najhojnejším stopovým minerálom v tele a je nevyhnutným prvkom vo väčšine biologických systémov [3].

Toxicita železa sa riadi absorpciou. Chronické preťaženie železom je zákerná toxicita, ktorá často nevyvoláva zjavné príznaky, kým nenastane podstatné poškodenie životne dôležitých orgánov v tele. Je známe, že veľké množstvo voľného železa v obehu spôsobuje poškodenie kritických buniek v pečeni, srdci a ďalších metabolicky aktívnych orgánoch. Pracovníci v priemysle vystavení výparom zlúčenín železa vykazujú potenciálne príznaky otravy, napríklad podráždenie očí, pokožky a dýchacích ciest; kašeľ; horúčka z kovu, silné zvracanie; hnačka; bolesť brucha a dehydratácia [3]. Štúdie naznačujú, že závažná sideróza vedie k myokardu srdca a následne môže viesť k smrti. Toxicita železa je zvyčajne výsledkom chronickejších syndrémov preťaženia železom spojených s genetickými chorobami, opakovanými transfúziami alebo inými príčinami. V dôsledku ukladania železa sa pečeň stáva cirhóznou. Hepatóm, primárna rakovina pečene, sa stala najčastejšou príčinou úmrtia pacientov s hemochromatózou. Pracovníci a široká verejnosť s hemochromatózou absorbujú železo veľmi efektívne, čo môže viesť k nahromadeniu prebytočného železa a spôsobiť poškodenie orgánov, ako je cirhóza pečene a zlyhanie srdca [3].

2 KOZMETICKÉ VÝROBKY

Kozmetický výrobok je každá látka alebo zmes, ktorá je určená na kontakt s rôznymi vonkajšími časťami ľudského tela (pokožka, vlasové systémy, nechty, pery a vonkajšie pohlavné orgány) alebo so zubami a sliznicou ústnej dutiny na účely výlučne, alebo najmä ich čistenia, parfumovania, zmeny ich vzhľadu, ich ochrany, udržiavania v dobrom stave alebo úpravy telesného pachu [5].

Podľa definície je kozmetický výrobok látka (prírodného alebo syntetického pôvodu) alebo prípravok (zmes alebo roztok dvoch alebo viacej látok) založený na dvoch aspektoch, ktoré musia platiť súčasne. Musí sa aplikovať len na v definícii uvedené miesta a len za uvedeným účelom. V tejto súvislosti je potrebné brať do úvahy, že pojem „chrániť alebo udržiavať v dobrom stave“ nepokrýva prevenciu pred chorobami. Z uvedeného vyplýva, že látky alebo prípravky, ktoré sa aplikujú do oka, nosa, do vagíny, hrdla, alebo sa prehltávajú, implantujú alebo aplikujú ihlou nie sú kozmetickými výrobkami. Ďalej platí, že výrobky, ktoré sa síce aplikujú na pokožku, vlasový systém, nechty, pery a vonkajšie pohlavné orgány, zuby a sliznicu ústnej dutiny, ale s iným ako kozmetickým cieľom napríklad, preventívnym proti chorobe, na liečbu rôznych ochorení, rán a podobne, nie sú kozmetickými výrobkami [6].

2.1 Rozdelenie kozmetických výrobkov

V roku 2007 Európska Komisia uverejnila na základe doporučenia Cosmetics Europe – the Personal Care Association kategorizáciu kozmetických výrobkov, ktorá sa v kozmetickom odvetví presadzuje najvýraznejšie. Prvou skupinou je dekoratívna kozmetika, kam patria: make-upy, kozmetické prípravky pre ošetrovanie pier (rúže, lesky), nechtová kozmetika (laky, odlakovače, podklady), očná kozmetika a sety dekoratívnej kozmetiky. Druhou skupinou je vlasová kozmetika. Do tejto skupiny patria šampóny, detské šampóny, vlasové kondicionéry, vlasové lotiony a tonika, peny, krémy, gély, prostriedky pre trvalú a iné vlasové prostriedky. Do tretej skupiny, ktorá sa označuje ako vlasové farbivá patria: vlasové farbivá, farbiace šampóny a odfarbovacie prostriedky. Štvrtou skupinou sú parfémy a vonné látky. Táto skupina obsahuje: parfémové extrakty, parfémy, toaletné vody, kolínske vody, levanduľové vody, detské toaletné vody a pre a aftershave lotiony. Piata skupina sú prostriedky, ktoré sa používajú na starostlivosť o kožu. A to: pleťové krémy (denné, nočné krémy, antiaging a protivráskové krémy), pleťové odličovače, tonery, prostriedky na starostlivosť o ruky, telo a detská kozmetika. Ďalšou skupinou kozmetických výrobkov sú toaletné potreby, kde sa nachádzajú mydlá, tekuté mydlá, vrátane detských a špeciálnych

mydiel, prostriedky pre orálnu hygienu, holiace prípravky, púdre, prípravky na intímnu hygienu, kúpeľné prípravky, antiperspiranty a deodoranty, depilačné prípravky a prípravky na starostlivosť o nohy. Poslednou skupinou podľa Európskej Komisie sú opaľovacie prípravky.

2.2 Ťažké kovy a kozmetické výrobky

V kozmetických prípravkoch sa používa veľa chemických látok, ktoré sa odlišujú svojimi chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami a tiež účinkami na ľudské telo. Preto sa môžu v kozmetických výrobkoch nachádzať ťažké kovy, u ktorých nie je známy úplný dopad na ľudské telo. Pri niektorých kovoch, ktoré sa nachádzajú v kozmetických prostriedkoch, nie je zatiaľ známy presný vymedzený rozsah prípustných koncentrácií [7].

Medzinárodné kozmetické limity pre kozmetické výrobky obsahujúce ťažké kovy boli stanovené s cieľom zabrániť nadmernému vystaveniu iónom ťažkých kovov. Jedným z hlavných problémov pri používaní kozmetických výrobkov je vysoký obsah ťažkých kovov v dôsledku priemyselného výrobného procesu. Kozmetické výrobky používali ľudia už tisíce rokov. Niekoľko štúdií tiež preskúmalo obsah toxických prvkov v kozmetických výrobkoch pre osobné použitie, ako sú ceruzky na oči, očné linky, rúž, krémy na bielenie pleti, špirály, telové krémy, krémy na tvár, púdre, spreje na vlasy, tekutiny, parfumy, spreje a šampóny. Výsledky preukázali, že v Indii medzi hlavné zdroje olova, patria kozmetika a tradičné lieky. Vo Francúzsku medzi zdroje expozície patrili dovážané olovené farby zo starších domov, keramika, kozmetika a priemyselné emisie. Olovo je hlavný prvok obáv z hľadiska populárnej produkcie kozmetiky [8].

Pravdupovediac, vedci zatiaľ nenašli spôsob, ako zmeniť farbu ľudského vlasu zo sivej na hnedú, z hnedej na žltú či zo žltej na ružovú bez použitia nebezpečných chemikálií. Ľudstvo si však farbí vlasy oddávna – robili to už starovekí Gréci a Rimania. Francúzski výskumníci nedávno experimentovali s istým dvetisícročným receptom na farbu. Zistili, že vďaka nej možno zmeniť plavé vlasy na čierne za tri dni. V starovekom Grécku a Ríme si ženy farbili vlasy zmesou oxidu olova a haseného vápna. Vo vlasových kmeňoch preto zostávali nanokryštály sulfidu olovnateho. Moderný postup farbenia vlasov je iba o čosi menej toxický. V dnešnej dobe pri farbení vlasov sa vlasové kmene ošetrí peroxidom vodíka alebo amoniakom. Zvýši sa tým ich pH a umelé farbivo sa usadí vnútri vlasového kmeňa. Je jasné, že pôsobenie chemikálií na vlasy si skôr, či neskôr vyžiada daň. Pri dlhodobom používaní farby poškodzujú vlasy a ohrozujú ľudské telo [9].

V posledných rokoch sa konvenčné rúže stali stredobodom pozornosti. Obsahujú totiž znepokojujúce zložky a pre ženy, čo ich používajú, predstavujú zdravotné riziko. Dá sa im však vyhnúť. Povedomie o kozmetických výrobkoch bez škodlivých chemikálií stúpa a možností, ako si zdravým spôsobom skrásťovať pery, je čoraz viac. Rúže sa dostávajú aj do tráviaceho traktu. Kampaň za bezpečnú kozmetiku (The Campaign for Safe Cosmetics) zistila, že 61 percent testovaných rúžov obsahuje detekovateľnú koncentráciu olova. Ani v jednom prípade to však výrobca na štítku neuvádza. V niektorých prípadoch množstvo olova v rúži desaťnásobne prevyšuje bezpečnostný limit amerického Úradu pre dohľad nad potravinami a liečivami (FDA, Food and Drug Administration) pre olovo vo farebných sladkostiach. Podľa správy, ktorú v roku 2007 odvysielala CNN, sa najvyššia koncentrácia olova nachádza v rúžoch s najžiarivejšou červenou farbou [9].

Olovo sa môže dostať do ľudského tela použitím kontaminovaných surovín alebo použitím pigmentov, ktoré sa pridávajú do rúžov. Vo faktoch sa uvádza, že je významný rozdiel v obsahu olova v rúžoch rôznych cenových kategóriách. V Nigérii, v štáte Bayelsa, uviedli najvyššiu koncentráciu olova a kadmia v rúžoch, zatiaľ, čo v leskoch na pery sa nenachádzalo olovo ani kadmium. Uvádza sa, že očné tiene a rúže obsahujú relatívne vysokú koncentráciu ťažkých kovov. Zistilo sa, že olovo a kadmium boli prítomné v kozmetických výrobkoch, ako sú mydlá, pleťový krém, šampóny a holiace krémy [8].

Ortuť v kozmetike existuje v dvoch formách: anorganická a organická. Anorganická ortuť (napr. amoniakálna ortuť) sa používa v mydlách a krémoch na zosvetlenie pokožky. Organické zlúčeniny ortuti (tiomersal [etyl-ortuť] a fenyl-ortuťnaté soli) sa používajú ako kozmetické konzervačné látky v prípravkoch na čistenie očných mejkapov a v špirálach. Ortuť a jej zlúčeniny nie sú povolené ako zložky, ktoré sa môžu pridávať do kozmetických výrobkov, v rámci Európskej únie je zakázané, dávať do obehu kozmetické výrobky obsahujúce Hg. Napriek tomu, môžeme nájsť zlúčeninu fenylu a Hg ako konzervační látky v očnom make-upe a odličovači očnému make-upu, a to v maximálnej koncentrácii 0,007 % [8].

V opaľovacích krémoch sa nachádzajú častice Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} anorganického pôvodu. Nanočastice oxidu titaničitého a zinočnatého sa používajú ako slnečné filtre. Tieto oxidy spôsobujú, že pleť vyzerá neprirodzene, pretože tieto oxidy majú vysoké indexy lomu. Zriedkakedy sa oxid ceričitý pridáva do opaľovacích krémov. Oxid ceričitý, ktorý vykazuje absorpciu v ultrafialové oblasti žiarenia a tiež, že pokožka vyzerá stále prirodzene. Nevýhodou oxidu ceričitého je jeho fotokatalytická

aktivita, ktorá vedie k tvorbe reaktívnych foriem kyslíku, čo môže byť príčinou oxidácie a degradácie iných zložiek prípravku [10].

2.3 Stanovené limity koncentrácií vybraných kovov v kozmetike

Kozmetické prípravky musia byť upravené tak, aby boli vhodné pre ľudské zdravie a súčasne boli bezpečné. Každý kozmetický prípravok, ktorý je určený pre vývoz musí mať certifikát, ktorý potvrdzuje, že daný kozmetický prípravok má totožné požiadavky ako sú štandardy v zemi určenia [12].

Tab.1 Prípustný limit pre kovy podľa WHO [11]

	Kov	Koncentrácia [µg/ml]
Bylinný prípravok	Arzén	10
Bylinný prípravok	Kadmium	0,3
Kozmetika	Ortuť	1,0
Kozmetika	Olovo	0,01

Indická organizácia podľa štandardov (IS) 6608:2004 a 9875:1990 stanovuje tieto limity pre kozmetické prípravky obsahujúce farby, farbiva a pigmenty [8] :

- Celkový obsah ťažkých kovov môže byť maximálne 100 µg/g, neplatí pre Pb (myslené na celkové množstvo príslušných kovov);
- Používanie Pb a zlúčenín As je zakázané aplikovať za účelom zafarbenia;
- Nie je povolený dovoz kozmetiky s obsahom Pb alebo As za účelom zafarbenia;
- Je zakázané vyrábať a importovať kozmetické prípravky obsahujúce zlúčeniny Hg

V Spojených štátoch amerických sú kozmetické prípravky regulované Federálnym zákonom o potravinách, liekoch a kozmetike (FD&C Act). Na dodržanie tohto zákona dohliada Úrad pre kontrolu potravín a liečiv (FDA), ktorý stanovil kritickú hodnotu pre koncentráciu Hg 1 µg/g, ktorá platí pre väčšinu kozmetických prípravkoch. Prípustná koncentrácia Hg pre kozmetiku, ktorá je používaná v okolí očí, sa stanovila na 65 µg/g. Vo forme aerosolu je

zakázané v kozmetike používať zirkónium, olovo, arzén, ortuť a ešte ďalšie ťažké kovy ako farebné prísady v kozmetike [8].

Výrobcovia kozmetických prípravkov sú povinní zaistiť, aby dané kozmetické prípravky boli v súlade s právnymi nariadeniami ešte skôr, ako sa uvedú na trh. Tieto nariadenia a predpisy sú založené na Nariadení Európskeho Parlamentu a Rady Európskeho spoločenstva č. 1223/2009. Výrobca alebo dovozca kozmetiky je tiež zodpovedný za preukázanie, že produkt je bezpečný pri jeho predpísanom použití. V kozmetických prípravkoch je zakázané používať 1328 látok, vrátane As a Pb a ich zlúčenín [8].

3 METÓDY CHEMICKEJ ANALÝZY ŤAŽKÝCH KOVOV

Atómová absorpčná spektrometria patrí medzi najrozšírenejšie a najčastejšie používané analytické metódy, ktoré sa využívajú na analýzu anorganických prvkov. Atómová absorpčná spektrometria umožňuje stanovenie 68 prvkov v koncentráciách od desiatín g.l^{-1} až po koncentrácie $\mu\text{g.l}^{-1}$ [13].

Do skupiny atómovej spektrometrie patria tieto metódy :

- Atómová absorpčná spektrometria s atomizáciou v plameni (FAAS);
- Atómová absorpčná spektrometria s atomizáciou v grafitovej peci (GFAAS);
- Atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS);
- Atómová absorpčná spektrometria s generovaním prchavých hydridov kovov (HGAAS)
- Atómová emisná spektrometria s indukčne viazaným plazmatom (ICP–AES);
- Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP–MS);
- X–ray fluorescenčná spektrometria (XRF) [15].

Tab. 2 Detekčné limity pri rozdielnych technik AS pri analýze kovov [14]

Prvok	FAAS [$\mu\text{g/l}$]	GFAAS [$\mu\text{g/l}$]	ICP–AES [$\mu\text{g/l}$]	ICP–MS [$\mu\text{g/l}$]
Al	45,0	0,30	6,00	0,006
As	150,0	0,50	30,00	0,006
Ba	15,0	0,90	0,15	0,002
Ca	1,5	0,03	0,15	2,000
Cd	0,8	0,02	1,50	0,003
Co	9,0	0,40	3,00	0,001
Cr	3,0	0,08	3,00	0,020
Cu	1,5	0,25	1,50	0,003
Fe	5,0	0,30	1,50	0,400
Hg	300,0	1,50	30,00	0,004
K	3,0	0,02	75,00	1,000
Mg	0,2	0,01	0,15	0,007
Mn	1,5	0,09	0,60	0,002
Mo	45,0	0,20	7,50	0,003
Na	0,3	0,05	6,00	0,050
Ni	6,0	0,80	6,00	0,005
Pb	15,0	0,15	30,00	0,001
Si	90,0	2,50	5,00	0,700
Sn	150,0	0,50	60,0	0,002
Zn	1,5	0,30	1,50	0,003

3.1 Atómová absorpčná spektrometria

Alan Walsh (*1916, †1998) využil pri zavedení AAS (v roku 1953) poznatok, že každá látka absorbuje žiarenie tej vlnovej dĺžky, ktorú môže sama emitovať (G. R. Kirchhoff, 1859). Táto vlnová dĺžka je pre daný prvok charakteristická. Analyzovaná vzorka sa prevádza do stavu atómových pár v atomizátoroch a vystavuje sa pôsobeniu takého žiarenia, aby sa voľnými atómami stanovovaného prvku absorbovalo. Nameraná absorbanca vyjadrujúca úbytok elektromagnetického žiarenia je úmerná koncentrácii prvku. Zdrojom absorbujúceho sa žiarenia bývajú najmä výbojky s dutou katódou, bezelektrodové výbojky obsahujúce stanovovaný prvok a kontinuálne zdroje žiarenia (vysokotlakové xenónové lampy). AAS je vhodná na kvantitatívnu elementárnu analýzu asi 70 prvkov, prevažne kovových [16].

Vzťah medzi signálom a koncentráciou v AAS opisuje Lambertov-Beerov zákon. Tento opisuje vzťah medzi pôvodným tokom žiarenia a tokom žiarenia zmenšeným absorpciou atómami [17] :

$$A_{\lambda} = \log I_0/I_t = \varepsilon_{\lambda} \cdot b \cdot c \quad (1)$$

Kde:

I_0 – intenzita dopadajúceho žiarenia emitovaného svetelným zdrojom [lm]

I_t – intenzita vysielaného žiarenia [lm]

A_{λ} – absorbanca [1]

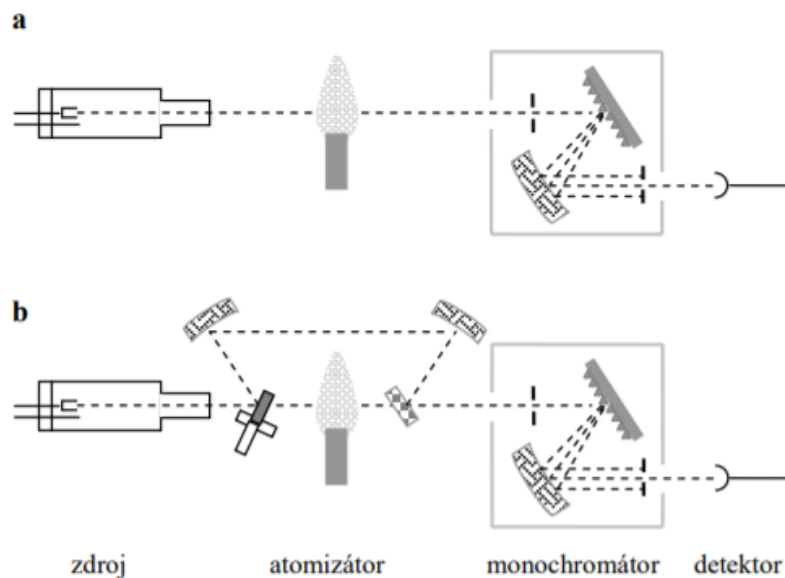
ε_{λ} – molárny absorpčný koeficient pri vlnovej dĺžke λ [$\text{dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{cm})$]

b – dĺžka absorpčnej vrstvy [cm]

c – koncentrácia vzorku v roztoku [mol/l]

Prístroje pre atómovú absorpčnú spektrometriu sú konštruované ako jednolúčové a dvojlúčové. Jednolúčový systém má nižšiu stabilitu systému, a nie je možné eliminovať kolísanie intenzity zdroja žiarenia. Mechanicky, alebo elektricky modulované žiarenie zo zdroja prechádza absorpčným prostredím, monochromátorom a odpadá na detektor. Dvojlúčový systém má naopak vysokú stabilitu, avšak dochádza k väčšej strate žiarenia. Lúč zo zdroja sa striedavo prepúšťa cez atomizátor (meraný lúč) a mimo atomizátor (referenčný lúč), a to pomocou ďalších optických prvkov (zrkadiel, šošoviek). Obidva lúče sa potom

spoja polopriepustným zrkadlom, alebo rotujúcim zrkadlovým sektorom, a časovo rozlíšené signály sa potom porovnávajú [18].



Obr. 3 Schéma jednolúčového (a) a dvojlúčového (b) systému

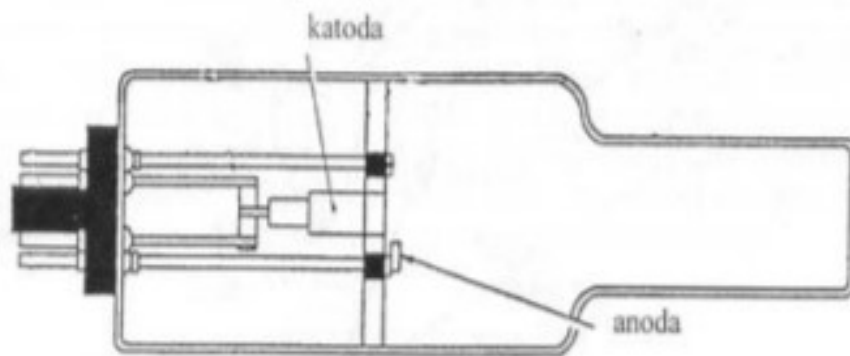
Atómová absorpčná spektrometria funguje tak, že žiarenie zo zdroja prechádza absorpčným prostredím, ktorým je atomizátor, ďalej prechádza optickou sústavou a dopadá na detektor, ktorý to žiarenie detekuje a signál prejde do zariadenia, kde sa zmeria a následne je signál vyhodnotený [19].

Zdroje primárneho žiarenia v AAS sú čiarové zdroje, ktoré sú založené na princípe, že emitujú silnú žiarivú energiu, ktorá je sústredená do úzkych spektrálnych intervalov. Stabilita a životnosť zdrojov sú primárnym dôvodom pri výbere zdrojov žiarenia [20].

Zdrojom žiarenia môže byť výbojka s dutou katódou, bezelektrodová výbojka alebo superlampa. Najčastejšie sa používa výbojka s dutou katódou, ktoré vyžarujú čiarové spektrum s pološírkou čiar menej ako 0,002 nm. Výbojky sú zhotovené z optického skla so zatavenými elektródami. Výstupné okienka sú z optického kremeňa, z UV skla a z optického skla Pyrex. Každé výstupné okienko je vhodné pre inú vlnovú dĺžku. Výbojky sú evakuované a plnené jednoatómovým plynom Ne alebo Ar na tlak 100 až 500 Pa. Dôležitou súčasťou je dutá katóda, ktorá obsahuje stanovený prvok, a jej vnútorný priemer je 5 až 12 mm. Je zhotovená z veľmi čistého materiálu prvku napríklad Cu, As, Al, z materiálu s jednoduchým emisným spektrom pokrytého fóliou kovu alebo zliatiny kovu. Nevýhodou

HCL lám je, že na stanovenie každého prvku je nutná samostatná lampa. Ako zdroj primárneho žiarenia sa využívajú aj tzv. bezeletródové výbojky (EDL), ktorých výhodou je omnoho vyššia intenzita emitovaného žiarenia v porovnaní s výbojkou s dutou katódou. V súčasnosti najúspešnejším zdrojom žiarenia je tzv. xenónová výbojka, ktorá poskytuje vysokú intenzitu žiarivého toku, a v spojení s vysoko účinným monochromátorom aj univerzálnosť pre stanovenie väčšiny prvkov prerodickéj tabuľky prvkov [21].

Ďalším dôležitým zdrojom žiarenia v AAS sú superlamps. Tieto superlamps sa začali využívať, pretože produkujú čiarové spektrá s rovnakou, alebo menšou pološírkou ako výbojky s dutou katódou. Intenzita čiar je 5 až 75 krát väčšia ako pri výbojkách s dutou katódou. Veľkou výhodou superlamps je veľmi dlhá životnosť a ich nižšia cena oproti bezeletródovým výbojkám [22].



Obr. 4 Výbojka s dutou katódou [18]

Tok žiarenia emisných čiar kovu prechádza zo zdroja žiarenia atomizátorom. Atomizátor je zariadenie schopné s dostatočnou účinnosťou premeniť stanovovaný prvok na atómové pary. Pre kontinuálne dávkovanie vzorky do atomizátora, napr. zhmlovanie do plameňa, je koncentrácia analytu v plynnej fáze funkciou koncentrácie analytu v roztoku. Pri dávkovaní diskretného množstva vzorky, napr. do elektrotermického atomizátora, je počet atómov v plynnej fáze v atomizátore funkciou množstva analytu v dávkovanom objeme. Na atomizáciu sa používajú plamene, elektrotermické atomizátory a vyhrievané kremenné trubice. Podľa používaných atomizátorov sa AAS delí jednotlivé spektrometrie [22].

Za atomizátorom nasleduje optický systém, ktorého účelom je vymedzovanie vhodnej rezonančnej čiary. V AAS je súčasťou optického systému monochromátor. Emisné spektrá zdrojov žiarenia sú pomerne jednoduché, obsahujú len niekoľko čiar, preto nie je nutné používať monochromátory s vysokou rozlišovacou schopnosťou. Používajú sa hranolové

a mriežkové monochromátory. Pre dosiahnutie optimálnej priepustnosti žiarenia sú do monochromátorov zabudované veľmi často dve mriežky, jedna pre ultrafialovú, druhá pre viditeľnú časť spektra [23].

Analytickú čiaru je nutné oddeliť od ostatných čiar zo zdroja a od žiarenia z atomizátora. Žiarenie je usmerňované pomocou zrkadiel a šošoviek do atomizátora s voľnými atómami. Neabsorbovaný podiel žiarenia je následne vedený na štrbinu monochromátora. Tá má za úlohu prepustiť len časť obrazu atomizačného prostredia, ktorá nie je zaťažená nespektrálnym žiarením pozadia. Preto majú štrbiny pre rôzne atomizačné techniky rôzne šírky. Výstupná štrbina monochromátora potom vymedzuje z rozloženého žiarenia oblasť analytickej čiary v intervale 0,2 až 2,0 nm. Táto je následne meraná detektorom [18].

Lúč vychádzajúci z monochromátoru dopadá na detektor. Na detekciu žiarenia sa najčastejšie používa fotonásobič. Základom každého fotonásobiča je fotokatóda, ktorá pri dopade fotónov svetelného žiarenia emituje elektróny. Elektróny emitované z fotokatódy sú urýchľované k nasledujúcej elektróde (dynóde) pomocou napätia vloženého medzi dynódu a fotokatódu. Na povrchu dynódy je špeciálna oxidová vrstva, ktorá pri dopade urýchlených elektrónov emituje sekundárne elektróny. Pomer počtu emitovaných elektrónov k prichádzajúcim sa nazýva činiteľ sekundárnej emisie elektrónov a býva väčší ako 1. Opakovaním tohto javu na dynódach sa dosiahne celkové zosilnenie viac ako 10^6 -krát [24].

3.2 Atómová emisná spektrometria

Atómová emisná spektrálna analýza je fyzikálna analytická metóda používaná na kvalitatívne a kvantitatívne hodnotenie analyzovanej vzorky na základe žiarenia, ktoré emitujú atómy a ióny v tejto vzorke. Aby atómy a ióny mohli emitovať žiarenie, musia prejsť do excitovaného stavu dodaním energie v plameni, viazanej plazme, elektrickou oblúku, alebo inom tepelnom zdroji. Atóm v excitovanom stave je veľmi nestabilný a elektróny sa vracajú na niektorú z hladín s nižšou energiou, pričom uvoľnená energia vyžiari vo forme svetelného kvanta zodpovedajúceho rozdielu energií príslušných hladín. Vzbuďené atómy a ióny vysielajú konečný počet frekvencií, ktoré po rozklade v spektrálnom prístroji tvoria súbory spektrálnych čiar, tzv. optické čiarové spektrum. V spektre sa objavia len povolené prechody dané výberovými pravidlami. V spektrách rôznych materiálov je okrem čiarového, aj pásové a spojité spektrum. Pásové spektrá vyžarujú molekuly (atómové skupiny, reakčné produkty zložiek vzduchu, vzoriek a elektród: NO, CN, OH a pod.) pri zmene elektrónovej, vibračnej, alebo rotačnej energie. Spojité spektrum vzniká v plazme, kde voľné elektróny

obiehajúce okolo iónov menia svoju rýchlosť a vyžarujú fotóny, ktorých energia môže nadobúdať ľubovoľné hodnoty. Spojité spektrum sa prejavuje ako nežiaduce pozadie v okolí spektrálnych čiar. Vo všeobecnosti je optické usporiadanie emisných spektrometrov veľmi jednoduché. V budiacom zdroji je atómom a iónom obsiahnutým vo vzorke dodané značné množstvo energie. Po excitácii a následnej deexcitácii elektrónov je emitovaný žiarivý tok vedený optickou sústavou na detektor, ktorý je spojený s vhodným záznamovým systémom [17].

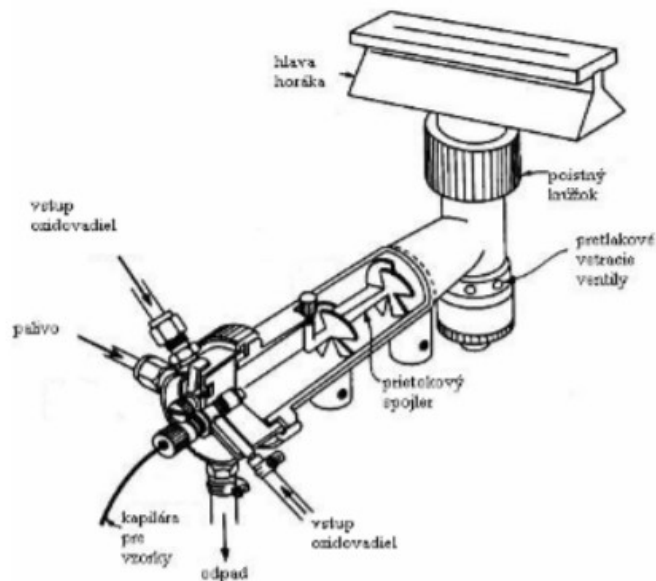
3.3 Plameňová atómová absorpčná spektrometria

Princípom plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie je prevedenie roztoku na aerosol, ktorého častice sú menšie ako 10 μm , v zmlžovači. Aerosol prechádza atomizátorom, kde je možné použiť dva typy plameňov, a to acetylén – vzduch, ktorý dosahuje teploty cca 2400°C alebo acetylén- oxid dusný, ktorý dosahuje teploty cca 2800 °C. Vďaka zvolenému množstvu prúdiaceho oxidujúceho plynu môžeme získať plameň oxidačný, redukčný či stechiometrický. Daná vzorka sa rozpraší v zmlžovači a vzniknutý aerosol naráža na nárazovú guľičku. Aerosol je zmiešaný so zmesou oxidovadla a paliva. Rýchlosť prúdenia zmesi štrbinou horáku musí byť 2 až 3 krát vyššia ako rýchlosť horenia [22].

Vo väčšine prípadov sa používajú pneumatické zmlžovače, ktoré sú cenovo prijateľné, no majú nižšiu účinnosť, ktorá je ovplyvnená viskozitou vzoriek. Keď je potrebná vyššia účinnosť, tak sa používajú vysokotlakové zmlžovače, ktoré majú menšiu spotrebu vzoriek a umožňujú aj zmlžovanie viskózných kvapalín [20].

Pri metóde plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie sa používajú ako zdroj žiarenia horáky, ktoré sú ako štrbinové a sú vyrobené z oceli alebo titánu. Ich dĺžka je buď 50 mm alebo 100 mm. Najčastejšie ako palivo do horákov sa používa acetylén, niekedy propán/bután alebo vodík. Ako oxidovadlo v tomto prípade je vzduch alebo oxid dusný. Analyzovaná vzorka je vedená spolu s oxidovadlom do plameňa k pneumatickému zmlžovaču [24].

Plameň v horáku nie je homogénny. Skladá sa z niekoľkých ohraničených častí. Zóna nad štrbinou je tenká predohrievacia zóna v rozmedzí 0,01-0,1 mm. V tejto zóne sa plyny zahrievajú na zápalnú teplotu. Ďalej nadväzuje primárna reakčná zóna, kde dochádza k horeniu a k radikálovým reakciám, ktoré sú zdrojom intenzívnej molekulárnej emisie. Primárna reakčná zóna má šírku 0,1mm, ale môže sa zväčšovať. Na túto zónu nadväzuje medzireakčná zóna [26].



Obr. 5 Schéma horáku [25]

3.4 Atómová absorpčná spektrometria s grafitovou pecou

Princíp atómovej absorpčnej spektrometrie s grafickou pecou je rovnaký ako princíp pri plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrii, akurát sa na miesto plameňa využíva vyhrievaná grafitová pec, ktorá má tvar trubice. Vzorka sa zavádza priamo do trubice, ktorá sa zahrieva kvôli odstráneniu rozpúšťadla a hlavnej zložky z matrice. Potom je zvyšok vzorky atomizovaný, všetky analyty sú rozprášené a atómy sú zadržané vo vnútri trubice. Táto metóda sa vyznačuje schopnosťou viacprvkovej analýzy s veľmi nízkym detekčným limitom [14].

Atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou sa uskutočňuje za prítomnosti elektrotermického atomizéru. Pri porovnaní s plameňovou technikou je táto metóda o 2 až 3 rady citlivejšia, takže je možné získať prvky, ktoré sa vyskytujú v ultrastopových množstvách. Taktiež sa táto metóda dá využiť k priamej analýze pevných látok s vhodne upravenými spektrometrami [27].

Atomizér je zahrievaný vplyvom vloženého napätia alebo opačných elektrických nábojov, alebo môže byť použitá indukcia elektromagnetického poľa. Na výrobu atomizérov sa používajú rôzne modifikácie grafitu. Pri vyššej teplote sa musí pracovať v ochrannej atmosfére, aby sa zabránilo oxidácii. Ako ochranná atmosféra sa používa argón, niekedy dusík. Elektrotermické atomizéry rozdeľujeme podľa tvaru na otvorené a uzatvorené. Pri atómovej absorpčnej spektrometrii s elektrotermickou atomizáciou sa využíva špeciálna odporovo vyhrievaná kviveta, ktorá je umiestnená v hlavici atomizéra a tá ju udržuje

v optickej dráhe. Kyvety sú vyrábané z elektricky vodivého materiálu a pri vysokých teplotách sú mechanicky a aj chemicky odolné [28].

Dávkovanie vzorky v atomizéri môže byť priamo na stenu kyvety alebo dávkovanie na platformu, čo je malá doska vložená do kyvety. Na dávkovanie sa používajú automatické dávkovače. Nevýhodou pri použití tejto metódy je vyššia časová náročnosť a možné vytekanie analytu [29].

3.5 Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou

Táto metóda využíva ako zdroj kladne nabitú časticu a kombináciou s hmotnostnou spektrometriou, ktorá tieto častice detekuje. Jedná sa o veľmi citlivú a presnú metódu, ktorá sa využíva k analýze klinických materiálov, k meraniu samotných prvkov alebo molekúl. Vzorky sú v tejto metóde pevné, kvapalné aj plyné, buď v malých množstvách alebo aj v kilogramoch. Hmotnostná spektrometria detekuje vzorky stabilné aj rádioaktívne. Prístroj sa skladá z plazmového zdroja a expanznej komory. Vzorka sa musí previesť na pozitívne alebo negatívne nabitú iónu. Stanovenie prebieha na základe analýzy iónov a podľa ich pomerov. V plazmovom horáku vzniká plazma a v prúde inertného plynu argónu. Vďaka nemu dochádza k premene kvapalnej vzorky na aerosol v zmlžovači. Tento aerosol postupuje ďalej do horáku. Následne vznikne z aerosolu para a neskôr atómy a ióny. Spektrometer je spojený s plazmou cez expanznú komoru, ktorá je oddelená 2 deličmi tlaku. Na deliči tlaku je po stranách tlakový gradient a ten iniciuje vznik ionizovaných častíc, ktoré vstupujú do detektoru a ich signál zosilňuje v elektrónovom nosiči [30].

4 MINERALIZÁCIA VZORIEK

Pre každú metódu existuje niekoľko spôsobov prípravy vzoriek, záleží na type a koncentrácií analytu, skupenstve, od typu matrice, veľkosti a množstve vzorky. Analyzované vzorky sa rozdeľujú na tie, ktoré sú vo vodnom roztoku, ako napr. krv, sérum, moč alebo v inej tekutej forme, napr. oleje, organické rozpúšťadlá a tie, ktoré sú v pevnej forme (napr. kovy, plasty, sedimenty) [31].

Vzorky, ktoré sú v pevnej forme si vyžadujú niektorú z foriem tavenia, poprípade rozpustenia. Kvapalné vzorky, ktoré neobsahujú nečistoty môžu byť ihneď použité k priamej analýze. Niektoré pevné vzorky sa dobre rozpúšťajú v prostredí silných kyselín napr. HNO_3 a oxidačných činidiel H_2O_2 [32].

Medzi metódy, ktoré sa využívajú k príprave vzoriek patrí mineralizácia, čo je zjednodušené rozklad organických látok za vzniku anorganických látok. Mineralizácia je ľahká, rýchla a prevádza sa zvyčajne dvoma spôsobmi. Prvý je rozklad na suchej ceste a druhý je rozklad na mokrej ceste. Pre optimalizáciu metódy sú veľmi dôležité chemické vlastnosti, vlhkosť vzorky, objem rozpúšťadla, použitý výkon a distribúcia veľkosti častíc [33].

4.1 Metódy rozkladu na suchej ceste

Klasický suchý rozklad, je rozklad na vzduchu, otvorenom systéme a pri atmosférickom tlaku. Postup sa skladá z týchto 4 častí: sušenie, zuhoľnatenie, spopolnenie a lúženie popola. K týmto krokom sa pridáva pomocné rozpúšťadlo. Pre plynulý rozklad a aby nedošlo k exotermickým reakciám je nutné teplotu zvyšovať pozvoľna. Teplota rozkladu sa pohybuje okolo 500 °C. Vyššie teploty sa neodporúčajú, aby nedošlo k strate analytu. K sušeniu sa používa laboratórna horkovzdušná sušiareň, lyofilizátor, poprípade varná doska. K lúženiu popola sa najčastejšie používa zriedená kyselina chlorovodíková a kyselina dusičná [34].

Tento postup mineralizácie nie je vhodný na prípravu vzoriek na stanovenie ťažkých kovov, pretože väčšina organických látok sa rozkladá pri teplotách 300°-700 °C, nemusí byť rozklad pri takýchto teplotách úplný.

Účinnosť suchého rozkladu je možné zvýšiť, keď na miesto vzduchu sa pracuje v prostredí kyslíku alebo iného oxidačného plynu, niekedy aj pri zvýšenom tlaku. Takto sa zníži teplota rozkladu, čím sa zníži riziko straty analytu. Veľkou výhodou pri tomto type suchého rozkladu je aj to, že doba rozkladu oproti klasickému suchému rozkladu je kratšia. Takto sa dajú mineralizovať pevné, kvapalné aj polotuhé vzorky [35].

4.2 Metódy rozkladu na mokrej ceste

Mokrý rozklad prebieha v zmesi koncentrovaných kyselín (kyselina sírová, kyselina dusičná, kyselina chlorovodíková) a za atmosférického tlaku. Matrica sa oxiduje vhodnými činidlami alebo katalyzátormi. V prvom rade sa rozruší štruktúra vzorky kyslou hydrolyzou a potom sú jej medziprodukty oxidované [34].

Mokrý rozklad môže prebiehať v prítomnosti konvenčného ohrevu alebo zdrojom môže byť mikrovlnné zariadenie [35]. Z kyselín sa najčastejšie využíva kyselina dusičná, ktorá sa rozkladá na pary oxidu dusíka. Mokrý rozklad prebieha pri nižších teplotách ako suchý rozklad, kvôli tomu, že maximálna teplota závisí od bodu varu oxidačných činidiel [3]. Nevýhodou mokrého rozkladu pri atmosférickom tlaku je časová náročnosť, sekundárna kontaminácia v laboratóriách a môže nastať aj strata analytu [15].

Mokrý rozklad môže prebiehať aj pri zvýšenom tlaku v hermeticky uzatvorenom systéme. Reakčná zmes obsahuje kyselinu dusičnú, teplota musí byť nad bodom varu kyseliny dusičnej a súčasne musí stúpať tlak. V tomto prípade sa používajú poháriky z teflónu alebo borosilikátu, ktoré sú uzatvorené v silnom kovovom plášti [32].

Keď sa porovná mokrý rozklad v otvorených systémoch za prítomnosti atmosférického tlaku a mokrý rozklad v uzatvorených systémoch, tak sa zistí, že v uzatvorených systémoch nedochádza k vysokým stratám analytu, rozklad trvá kratšie ako v otvorených systémoch a účinnosť je vyššia [36].

5 VLASTNÁ MINERALIZÁCIA A ANALÝZA VZORKY

Na stanovenie ťažkých kovov v kozmetických výrobkoch som si vybrala vzorku ruža, ktorý bol kupovaný v neznáčkovej predajni kozmetických výrobkov a pochádza z Číny. Rúž mal červenú farbu. Po naštudovaní dostupných informácií som navrhla vlastnú mineralizáciu a analýzu vzorky, ktorú popisujem v tejto kapitole.

5.1 Mineralizácia vzorky

Keďže rúž je pevná vzorka a skladá sa z olejovej fázy (lanolín, silikónové oleje), vosku, voskových modifikátorov, pigmentov, špeciálnych prísad (humektanty), polymerov a vonných látok, som zvolila mineralizáciu vzorky metódou rozkladu na mokrej ceste, pretože potrebujem aby sa daná vzorka mohla detekovať v prístroji a aby sa zistili hodnoty ťažkých kovov vo vzorke. A to tak, že by som na analytických váhach navážila približne 1 g vosku (z obyčajnej sviečky, aby som nemíňala vzorku) preniesla by som ho do banky s objemom 250 ml. Do banky s voskom by som pridala 20 ml vody a dala na varič, prikryla hodinovým sklíčkom a nechala prevariť približne 5 minút. Postupne by som pridávala po kvapkách 65% kyselinu dusičnú a tiež nechala prevariť približne 5 minút. Po uplynutom čase bolo vidieť, že vosk nebol rozpustený, preto sme pridali ešte 10 ml kyseliny dusičnej. Zistili sme, že sama kyselina vosk nerozpustila, tak sme pridali 5 ml peroxidu vodíka a nechali prevariť. Avšak stále vosk nebol rozpustený, preto sme pridali ešte 5 ml peroxidu vodíka a zas nechali prevrieť. Po prevretí sme zistili, že vosk už bol rozpustený, no po ochladnutí trochu stuhol.

Túto variantu mineralizácie sme skúsili na vlastnej vzorke. Banku sme dôkladne opláchli 1M kyselinou dusičnou, aby bola dostatočne čistá. Na analytických váhach sme odvážili približne 91 mg vzorky (rúž), preniesli sme 250 ml banky. Potom sme pridali 20 ml vody a 10 ml kyseliny dusičnej a 5 ml peroxidu vodíka a dali prevrieť na varič. Po určitom čase (cca 10 minút) sa vzorka rozpustila. Dali sme ju vychladnúť. Tieto podmienky mineralizácie boli vhodné aby sme vzorku dostali do kvapalného stavu.

5.2 Analýzy vzorky

Po prevedení vzorky do kvapalného stavu, by sa pripravila kalibračná krivka z kalibračných roztokov, ktoré by boli pripravené nariedením z certifikovaného zmesového štandardu ASTASOL-MIX AN M1004 (výrobca Analytica, s.r.o.). Každá vlnová dĺžka je charakteristická pre analyzovaný kov. Prístroj na stanovenie ťažkých kovov, ktorý by sme

použili sa nazýva *contrAA 800* a bol vyrobený v Nemecku. Tento spektrometer používa ako primárny zdroj žiarenia xenónovú výbojku s krátkym oblúkom. Emitované kontinuálne žiarenie je zaostrené do atomizéra (s plameňovou alebo grafitovou pecou) a zobrazené na vstupnej štrbine kompaktného telesa. V tomto spektrometri je použitý dvojitý monochromátor s vysokým rozlíšením a signál je zaznamenávaný pomocou detektora [37]. Parametre spektrometra sú uvedené v nasledujúcej tabuľke.

*Tab. 3 Parametre spektrometra *contrAA 800**

Prvok	Vlnová dĺžka[nm]	Rozsah koncentrácií[mg/L]
As	197,197	0-5
Cd	228,8017	0-5
Pb	217,0005	0-5
Cr	357,8687	0-5
Zn	213,857	0-5
Ni	232,003	0-5

Na prístroji by sa zoptimalizovali podmienky analýzy (prietok vzduchu, výška horáka). Potom by sa postupne jednotlivé koncentrácie kalibračných roztokov premerali na prítomnosť analyzovaného kovu. Následne by sa premerali jednotlivé vzorky. Údaje, ktoré by prístroj spracoval a vyhodnotil by slúžili pre získanie hodnoty koncentrácie kovov v jednotlivých vzorkách. Zostrojili by sa grafy závislostí absorbancie od koncentrácie zisťovaného kovu v kalibračnej rade. A na koniec by sa vypočítalo množstvo daného kovu vo vzorke. Výsledky by sa spracovali a mohlo by sa určiť, ktoré kozmetické výrobky obsahujú koľko ťažkých kovov.

ZÁVĚR

Cieľom diplomovej práce bolo urobiť literárnu rešerš o výskyte ťažkých kovov v kozmetických výrobkoch. Po načítaní a preštudovaní dostupných zdrojov som prišla k záveru, že najčastejšie sa vyskytujúci ťažký kov v kozmetických prípravkoch je olovo. Nachádza sa vo farbách na vlasy, v rúžoch, v očných tieňoch. Kampaň za bezpečnú kozmetiku zistila, že až 61 % testovaných rúžov obsahuje detekovateľnú koncentráciu olova, no ani v jednom prípade sa na štítku neuvádza. Spomínané olovo sa do týchto kozmetických výrobkov dostalo pravdepodobne pri výrobných procesoch, či ako súčasť pigmentov, ktoré sú v rúžoch zastúpené hojne alebo sa olovo mohlo dostať do kozmetických výrobkov kontamináciou, pri neopatrnom manipulovaní s výrobkom počas výroby. Veľmi zaujímavá skutočnosť je, že podľa istých štúdií je významný rozdiel v obsahu olova v rúžoch rôznych cenových kategóriách.

Ďalšie kozmetické výrobky, v ktorých sa môžu nachádzať ťažké kovy sú opaľovacie krémy, mydlá a krémy na tvár, špirály na oči. Všetky kozmetické produkty, v ktorých bolo nájdené určité nepovolené množstvo ťažkého kovu, ktoré môže ohroziť zdravie ľudí, sú v systéme RAPEX (rýchly výstražný systém pre nepotravinárske výrobky). Pri používaní kozmetických výrobkov, ktoré obsahujú ťažké kovy, môžu nastať alergické reakcie na koži, v niektorých prípadoch aj tráviace problémy alebo tieto produkty môžu pôsobiť karcinogénne na ľudské zdravie.

Ďalším cieľom diplomovej práce bolo zhotoviť literárnu rešerš o metódach chemickej analýzy vybraných kozmetických produktoch so zameraním na ťažké kovy. V preštudovaných zdrojoch bolo veľmi málo informácií o takomto stanovení so zameraním na kozmetické výrobky. Najčastejšie sa jednalo o stanovenie ťažkých kovov z pôdy, vôd alebo rôznych rastlinných či živočíšnych olejov. Avšak tieto metódy sú veľmi podobné a preto pri navrhnutí vhodnej analýzy som postupovala nasledovne. Ako typ vhodnej mineralizácie som navrhla mineralizáciu metódou rozkladu na mokrej ceste, kvôli tomu, že vybraná vzorka kozmetického výrobku je zložená z veľkej miery z vosku. Pri vhodnom navážení vzorky, pridaním vody, kyseliny dusičnej a peroxidu vodíka, sa vzorka po prevarení dostala z pevnej formy do kvapalnej, ako by sme potrebovali. Následne by sa mali pripraviť kalibračné roztoky, prístroj contrAA 800 zoptimalizovať a pri vhodnej vlnovej dĺžke týchto roztokov by nasledovalo zmeranie absorbancie. Po spracovaní výsledkov by sa zostrojil graf a z neho by sa vypočítalo presné množstvo ťažkého kovu v danej vzorke kozmetického prípravku.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Centre for Science and Environment: *Heavy Metals in Cosmetics* [online]. 2014, 1 [cit. 2020-05-02]. Dostupné z: http://www.cseindia.org/userfiles/Heavy_Metals_in_Cosmetics_Reports.pdf
- [2] WANG, L., J. CHEN a Y. HUNG. *Heavy Metals in the Environment* [online]. 1. CRC Press, 2009, s. 516 [cit. 2020-05-01]. ISBN 9780429137747. Dostupné z: <https://doi-org.proxy.k.utb.cz/10.1201/9781420073195>
- [3] YU, M., H. TSUNODA a M. TSUNODA. *Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants* [online]. 3. CRC Press, 2011, s. 397 [cit. 2020-05-01]. ISBN 9780429106002. Dostupné z: <https://doi-org.proxy.k.utb.cz/10.1201/b11677>
- [4] DIKSHITH, T.S.S. *Safe Use of Chemicals: A practical Guide* [online]. 1. CRC Press, 2008, s. 312 [cit. 2020-05-01]. ISBN 9780429141782. Dostupné z: <http://doi-org.proxy.k.utb.cz/10.1201/9781420080520>
- [5] NEIRA, Maria. *Childhood Lead Poisoning*. 1. Geneva: WHO Document Production Services, 2010. ISBN 9789241500333.
- [6] Č. 1223/2009. *NARIADENIE EURÓPSKEHO PARLAMENTU A RADY (ES)*. 1. Bratislava: Úradný vestník Európskej únie, 2009.
- [7] *Nariadenie vlády č. 658/2005 Z.z.* In: . Bratislava, 2005, 1., 658/2005. Dostupné také z: http://www.uvzsr.sk/docs/bkv/info_pre_vyrobcov/kozmeticke_vyrobky/kozmeticke_vyrobky.pdf
- [8] AYENIMO, J.G., A.M. YUSUF a A.S. ADEKUNLE. Heavy Metal Exposure from Personal Care Products: Bull Environ Contam Toxicol. *Heavy Metal Exposure from Personal Care Products* [online]. 2010, 1(84), 8-14 [cit. 2020-05-02]. DOI: <https://doi-org.proxy.k.utb.cz/10.1007/s00128-009-9867-5>. Dostupné z: web
- [9] DEACON, Gillian. *There's lead in your lipstick*. 1. Toronto: Backbone, 2011. ISBN 978-80-551-3090-3.
- [10] YABE, S. *Journal of Solid State Chemistry: Cerium Oxide for Sunscreen Cosmetics*. 2003, 1(171) [cit. 2020-05-02].
- [11] ALQADAMI, A.A. *International Journal of Environmental Research and Public Health: Application of Solid Phase Extraction on Multiwalled Carbon Nanotubes of*

- Some Heavy Metals Ions to Analysis of Skin Whiteniny Cosmetics*. 2013 [cit. 2020-05-02]. ISSN 1660-4601.
- [12] VOLPE, M.G. *Microchemical Journal: Determination and Assessments of Selected Heavy Metals in Eye Shadow Cosmetics from China, Italy and USA*. 2012, (101) [cit. 2020-05-02].
- [13] NĚMCOVÁ, I., L. ČERMÁKOVÁ a P. RYCHLOVSKÝ. *Spektrometrické analytické metody*. 2. Praha: Karolinum, 2004, 166 s. [cit. 2020-05-12]. ISBN 80-246-0776-X.
- [14] GUPTA, D. *Reverse Engineering of Rubber Products: Concepts, Tools, and Techniques: Principal Chemical and Analytical Methods Used in Reverse Engineering*. CRC Press, 2013 [cit. 2020-05-12]. ISBN 978-0-8493-7316-9.
- [15] HOENIG, M. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy: Sample Preparation Steps for Analysis by Atomic Spectroscopy Methods*. 1996, (51) [cit. 2020-05-12].
- [16] *Atómová absorpčná spektrometria* [online]. Encyclopaedia Beliana, b.r. [cit. 2020-05-12]. ISBN 978-80-89524-30-3. Dostupné z: <http://beliana.sav.sk/heslo/atomova-absorpcna-spektrometria>
- [17] POPESCU, I., M. FRONTASYEVA a C. STIHI. *Journal of Science and Arts: Analysis of Cr,Fe,Mn,Ni and Zn from Mosses by NAA,AAS and ICp-AES Methods*. 2009 [cit. 2020-05-12].
- [18] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. 2. Ostrava, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
- [19] KOMÁREK, J. *Atomová absorpční spektrometrie*. 1. Brno, 2000, 85 s. ISBN 80-210-2500-X.
- [20] ATAMAN, O.Y. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy: Vapor generation and atom traps: Atomic absorption spectrometry next term at the ng/L level star, open*. 2008, (63) [cit. 2020-05-12].
- [21] KOPLÍK, R. *Stanovení minerálních látek: Laboratoř analýzy potravin a přírodních produktu* [online]. b.r. [cit. 2020-05-12]. Dostupné z: <https://web.vscht.cz/~koplikr/MI2012.pdf>
- [22] ČERNOHORSKÝ, T. a P. JANDERA. *Atomová spektroskopie*. 1. Pardubice, 1997, 218 s. ISBN 80-7194-114-X.

- [23] RUST, J.A. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy: Advances with tungsten coil atomizers: Continuum source atomic absorption next term and emission previous termspectrometry*. 2005, **1**(60) [cit. 2020-05-12].
- [24] KŘÍŽECKÁ, S. *Základy analytické chemie* [online]. b.r. [cit. 2020-05-12]. Dostupné z: <http://sos-veseli.cz/download/zach.pdf>
- [25] ZBÍRAL, J. *Analýza pud III, jednotné pracovní postupy*. 2. Brno, 2003. ISBN 80-86548-38-4.
- [26] BELLIDO-MILLA, D., J.M. MORENO-PEREZ a M.P. HERNÁNDEZ-ARTIGA. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy: Differentiation and classification of beers with flame atomic spectrometry next term and molecular previous term absorption spectrometry next term and sample preparation assisted by microeaves*. 2000, **1**(55) [cit. 2020-05-12].
- [27] SARDANS, J. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy: Determination of As, Cd, Cu, Hg and Pb in Biological Samples by Modern Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*. 2010, **1**(65) [cit. 2020-05-12].
- [28] DUAN, Y. a X. LIU. *Microchemical Journal: Studies towards understanding the mechanism of organic reagent enhancement in flame and plasma previous term atomic absorption spectrometry*. 2006, **1**(82) [cit. 2020-05-12].
- [29] WELZ, B. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy: High-resolution cotinuum source electrothermal atomic absorption spectrometry*. 2007, **1**(62) [cit. 2020-05-12].
- [30] MICHALJEVIČ, M. *Chemické listy: Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii*. 2004, (98) [cit. 2020-05-12].
- [31] MOODY, K.J. *Nuclear forencis analysis*. CRC press, 2014. ISBN 978-1-4390-8061-6.
- [31] SUBRAMANIAN, K.S. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy: Determination of Metals in Biofluids and Tissues: Sample Preparation Methods for Atomic Spectroscopic Techniques*. 1996, **1**(51) [cit. 2020-05-12].
- [32] HOENIG, M. *Analytica Chemica Acta: Critical Discussion on the Need for an Efficient Mineralization Procedure for the Analysis of Plant Material by Atomic Spectrometric Methods*. 1998, **1**(358) [cit. 2020-05-12].

- [33] LORENT-MARTÍNEZ, E.J. *Food Chemistry: Investigation by ICP-MS of Trace Element Levels in Vegetable Edible Oils Produced in Spain*. 2011, **1**(127) [cit. 2020-05-12].
- [34] ČURDOVÁ, E. a P. MADER. *Chemické listy: Metody rozkladu biologických materialu pro stanovení stopových prvků*. 1997 [cit. 2020-05-12].
- [35] SZÁKOVÁ, J. *Chemické listy: Základní metody rozkladu nadzemních částí vyšších rostlin pro stanovení obsahu esenciálních prvků*. 2004, (98) [cit. 2020-05-12].
- [36] KRAKOVSKA, E. a H.M. KUSS. *Rozklady v analytickej chémii*. 1. Košice: Viena, 2001. ISBN 80-88922-48-8.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AAS	Atómová absorpčná spektrometria
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
ETAAS	Atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou
EÚ	Európska Únia
FAAS	Atómová absorpčná spektrometria s atomizáciou v plameni
FDA	Úrad pre kontrolu potravín a liečiv
FD&C Act	Federálny zákon o potravinách liekoch a kozmetike
HGAAS	Atómová absorpčná spektrometria s generovaním prechavých hydridov kovov
ICP-AES	Atómová emisná spektrometria s indukčne viazaným plazmatom
ICP-MS	Atómová emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou
WHO	Svetová zdravotnícka organizácia
XRF	X-ray fluorescenčná spektrometria

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázok 1:Metabolizmus olova v ľudskom tele	11
Obrázok 2: Akumulácia kadmia v ľudskom tele v rôznom veku.....	12
Obrázok 3: Schéma jednolúčové a dvojlúčového systému.....	25
Obrázok 4: Výbojka s dutou katódou.....	26
Obrázok 5: Schéma horáku.....	29

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Prípustný limit pre kovy podľa WHO	20
Tabulka 2: Detekčné limity pri rozdielnych technik AS pri analýze kovov.....	23
Tabulka 3: Parametre spektrometra contraA800.....	34

