

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

*Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 482*

*ISSN 1213-418X*

**Pavel Janoš**

**MOŽNOSTI A OMEZENÍ  
ENVIRONMENTÁLNÍ  
ANALYTICKÉ CHEMIE**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
Fakulta chemická

**doc. Ing. Pavel Janoš, CSc.**

**MOŽNOSTI A OMEZENÍ  
ENVIRONMENTÁLNÍ ANALYTICKÉ CHEMIE**

PROMISES AND LIMITATIONS  
OF ENVIRONMENTAL ANALYTICAL CHEMISTRY

TEZE PŘEDNÁŠKY  
K PROFESORSKÉMU JMENOVACÍMU ŘÍZENÍ  
V OBORU  
CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ



BRNO 2014

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Ochrana životního prostředí, hodnocení vlivů na životní prostředí, environmentální analytická chemie, racionální a empirické metody, charakteristiky analytických metod, nové materiály a technologie.

## **KEYWORDS**

Protection of the environment, environmental impact assessments, environmental analytical chemistry, rational and empirical methods, performance characteristics of analytical methods, new materials and technologies.

© Pavel Janoš, 2014

ISBN 978-80-214-4939-8

ISSN 1213-418X

# OBSAH

KLÍČOVÁ SLOVA .....	2
KEYWORDS .....	2
OBSAH .....	3
PŘEDSTAVENÍ AUTORA.....	4
1 ÚVOD .....	7
2 CO JE TO ENVIRONMENTÁLNÍ ANALYTICKÁ CHEMIE?.....	8
3 NĚKTERÉ ASPEKTY ENVIRONMENTÁLNÍ ANALYTICKÉ CHEMIE.....	11
3.1 Chemické rovnováhy v životním prostředí a v analytické chemii.....	11
3.2 Speciace a frakcionace polutantů .....	16
3.3 Sledování stavu půdních mikrobiálních společenstev při bioremediačních pracích.....	18
4 SOUČASNÁ ENVIRONMENTÁLNÍ ANALYTICKÁ CHEMIE – VÝZVY A TRENDY .....	19
5 LITERATURA.....	25

## PŘEDSTAVENÍ AUTORA

DOC. ING. PAVEL JANOŠ, CSC.



### Osobní údaje

Narozen: 18. 1. 1957, Vsetín

Zaměstnavatel: Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem  
Králova výšina 3132/7, Ústí nad Labem, 400 96

Kontakt: [pavel.janos@ujep.cz](mailto:pavel.janos@ujep.cz)

### Vzdělání

---

1981	Ing.	Vysoká škola chemicko-technologická, Pardubice, obor Technická analytická a fyzikální chemie
1990	CSc.	Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Praha, obor Analytická chemie
1996	doc.	Přírodovědecké fakulta Masarykovy univerzity v Brně, obor Analytická chemie

---

### Zaměstnání

---

1981 – 1983	Optimit Odry - technolog
1983 – 1994	Výzkumný ústav anorganické chemie, Ústí nad Labem - výzkumný a vědecký pracovník, vedoucí laboratoře, vedoucí oddělení analytické chemie
1993-1994	Výzkumný ústav anorganické chemie, Ústí nad Labem - vedoucí výzkumu, manažer jakosti
1994 – 1996	Katedra analytické chemie PŘF Masarykovy univerzity v Brně – odborný asistent, od r. 1996 docent analytické chemie na této fakultě
1996 – 2002	Výzkumný ústav anorganické chemie, Ústí nad Labem - vedoucí střediska analytické chemie a environmentálních analýz

**Odborné aktivity**

---

- Odborné zaměření:** Anorganická chemie a technologie, separační analytické metody, environmentální analýzy, hodnocení vlivů na životní prostředí, chemické rovnováhy v analytické chemii a v životním prostředí, vybrané technologie a materiály pro ochranu životního prostředí
- Praxe ve výzkumu:** Výzkumný a vědecký pracovník, vývoj, validace a aplikace analytických (zkušebních) metod, chemické analýzy a fyzikálně chemické zkoušky pevných (práškových) materiálů, např. leštících a hasících prášků, plniv do plastů, korundové keramiky, prekurzorů pro vysokoteplotní supravodiče, analýzy průmyslových hnojiv, analýzy a hodnocení vzorků z oblasti životního prostředí (pevných odpadů, povrchových a odpadních vod, plyných emisí).
- Vývoj technologií pro přípravu speciálních anorganických materiálů, např. prekurzorů pro speciální keramiku.
- Výzkum technologií pro minimalizaci odpadů z průmyslových výroby.
- Hodnocení vlivů na životní prostředí (procedura EIA).
- Zavádění systému jakosti v chemických laboratořích a výzkumných pracovištích.
- Pedagogická praxe:** Výuka předmětů Separační analytické metody, Systémy jakosti, Příprava vzorků k analýze na katedře analytické chemie PřF MU v Brně.
- Vedení diplomantů na katedře analytické chemie PřF MU v Brně, na PF a FŽP UJEP v Ústí nad Labem.
- Od r. 2002 výuka v předmětech speciální laboratorní metody a analytická chemie na FŽP UJEP v Ústí nad Labem, vedení diplomantů a doktorandů.
- Od r. 2009 předseda oborové rady doktorského studia Environmentální analytická chemie na FŽP UJEP.
- Publikace:** Autor a spoluautor více než 80 publikací v odborných časopisech, převážně zahraničních: 74 prací v impaktovaných odborných časopisech (Web of Science, 11. 2. 2014).  
Počet citací bez autocitací: 1042 (Web of Science, 11. 2. 2014)  
H-index: 18 (Web of Science, 11. 2. 2014)

<b>Výzkumné projekty:</b>	<p>Jako výzkumný pracovník a později vedoucí výzkumu ve VUAnCh se podílel na řešení velkého množství výzkumných projektů (grantů) pro MPO, MŠMT, MZe, MŽP.</p> <p>Spoluřešitel mezinárodního projektu INCO/Copernicus ANALEACH (Development and harmonization of analytical procedures to quantitate leaching of inorganic and organic contaminants from fly ash), 1996 – 2000.</p>
<b>Aktuální projekty</b>	<p>Využití netradičních sorbentů pro čištění odpadních vod - 3 projekty podporované GA ČR v letech 2003-2005 a 2008-2010 a několik projektů podporovaných Interní grantovou agenturou a z privátních zdrojů.</p> <p>Materiály na bázi oxidů kovů a grafenu, 2014 – 2015 (společně s ÚACH Řež)</p> <p>Vývoj moderních biotechnologií využívajících imobilizovaných mikroorganismů pro čištění odpadních vod, remediace půd kombinovanými technikami. MPO, 2012 – 2014.</p> <p>Nanokrystalické oxidy kovů pro bezpečnou a rychlou degradaci organofosforečných pesticidů. GAČR, 2012 – 2014 (společně s ÚACH Řež).</p> <p>Studium interakcí grafen – iontová kapalina a jejich využití pro přípravu polymerních kompozitů. GAČR, 2014 – 2016 (společně s ÚACH Řež a Ústavem makromolekulární chemie AVČR).</p>
<b>Jiné aktivity:</b>	<p>Člen vědecké rady FŽP UJEP v Ústí nad Labem.</p> <p>Místopředseda EURACHEM-ČR, 2007 – 2012 předseda.</p> <p>Externí posuzovatel a člen odborných komisí Českého institutu pro akreditaci.</p> <p>Recenzent několika zahraničních časopisů.</p>
<b>Ocenění:</b>	Opakovaně cena rektora UJEP za publikační činnost.
<b>Aktuální spolupráce s průmyslem:</b>	<p>DEKONTA a.s. - sanační technologie</p> <p>MicroChem a.s. - dekontaminace půd</p> <p>LentiKat's a.s. - využití imobilizovaných mikroorganismů pro čištění vod</p> <p>PARDAM a.s. - anorganická nanovlákna</p>

---

Hrušovany u Brna, 11. 2. 2014



# 1 ÚVOD

Tato publikace není výsledkem soustředěného a cíleného výzkumu, nýbrž spíše výsledkem mnohaletých úvah a nesčetných diskusí autora o postavení, úkolech a možnostech analytické chemie. Autor vystudoval analytickou chemii a v analytické laboratoři strávil řadu let jako analytik i vedoucí (komerční) laboratoře, nicméně během své odborné kariéry se, obrazně řečeno, několikrát ocitl na opačné straně barikády, tedy v roli zadavatele či zákazníka analytické laboratoře. Právě na rozhraní mezi analytickou laboratoří a jejími „zákazníky“ (v širším slova smyslu) dochází k největším nedorozuměním a chybným interpretacím, plynoucím často z nepochopení toho, co je v možnostech analytické chemie a co už ne. Pokud se v této práci hovoří o omezeních (environmentální) analytické chemie, tak se tím většinou nemyslí meze dané současným stavem techniky a instrumentace (nedostatečné rozlišení či citlivost přístroje), které podléhají rychlému vývoji, ale omezení principiálnější povahy daná někdy úrovní poznání v dané oblasti, častěji však ještě jinými příčinami souvisejícími s vymezením předmětu činnosti analytické chemie a jejího postavení procesu minimalizace negativních dopadů lidské činnosti na životní prostředí. Ovšem i názory na úlohu analytické chemie a předmět její činnosti podléhají vývoji.

Analytická chemie životního prostředí (environmentální analytická chemie) je typický multidisciplinární vědní obor využívající metod analytické chemie ke studiu osudu chemických látek v životním prostředí s cílem identifikovat, vyhodnotit a omezit rizika spojená s přítomností těchto látek (polutantů) v životním prostředí. Všeobecný přehled v analytické chemii je nezbytností při volbě strategie pro řešení daného problému. Kromě toho je nezbytné zvládnutí obecných principů i formálních systémů zabezpečování kvality v analytických laboratořích. Pro úspěšné využití výsledků analýz v oblasti ochrany životního prostředí je nutné hluboké porozumění dějům a mechanismům ovlivňujícím pohyb a přeměny (osud) chemických látek v různých složkách životního prostředí, což vyžaduje znalosti z řady souvisejících vědních oborů (fyzikální chemie, chemodynamiky, biochemie, geochemie aj.) i ovládnutí dalších disciplín, např. pokročilých statistických metod, (geo- či bio-)informatiky či metod matematického modelování.

Omezování negativních vlivů lidské činnosti na životní prostředí a lidské zdraví je spojováno se snahou porozumět co nejlépe koloběhu chemických látek v přírodě, zvláště pak těch, které mohou mít škodlivé vlivy na životní prostředí. Existují rozsáhlé programy zaměřené na identifikaci a monitoring polutantů (persistentních organických polutantů, těžkých kovů aj.) i látek potenciálně škodlivých, jejichž role v životním prostředí není dosud zcela objasněna. Moderní analytické metody umožňují detekovat přítomnost širokého spektra možných kontaminantů na velice nízkých úrovních. V důsledku toho je produkováno velké množství dat a naléhavou se stává otázka jejich interpretace a využití. Efektivní ochrana životního prostředí vyžaduje pochopení principů analytických metod skýtajících informace o stavu životního prostředí, znalost jejich možností i omezení. Vzrůstající význam má schopnost analytických chemiků komunikovat se specialisty z jiných vědních oborů, vědomí souvislostí s jinými disciplínami, pochopení „proč se to dělá“.

Fakulta životního prostředí Univerzity Jana Evangelisty Purkyně (FŽP UJEP) připravila společně s Ústavem anorganické chemie AVČR doktorský studijní obor **Environmentální analytická chemie**; první studenti tohoto oboru se připravují k obhajobě disertační práce v letošním roce. Koncepce oboru byla diskutována jak v rámci Fakulty životního prostředí UJEP (do diskuse přispěli zejména pracovníci katedry technických věd S. Kříženecká, P. Kuráň, V. Synek a J. Trögl), tak v rámci oborové rady (H. Dočekalová, K. Lang, J. Lesný, T. Loučka, V. Kanický, T. Matys Grygar, I. Nezbeda, Z. Plzák, J. Rejnek). Náměty vzešlé z těchto diskusí se objevují na řadě míst v této práci. Část těchto tezí byla přednesena na plenárních přednáškách „*Today's Environmental Analytical Chemistry and Some of Its Characteristic Features*“ (P. Janoš 2009) a „*Výzkum bioremediačních technologií s důrazem na půdní mikroorganismy*“ (P. Janoš, J. Trögl, P. Kuráň, 2012).



## 2 CO JE TO ENVIRONMENTÁLNÍ ANALYTICKÁ CHEMIE?

*Snahou analytiků není jen vývoj metod poskytujících přesné výsledky, ale pro praktickou práci je ještě důležitější, aby analýza dávala výsledky rychlé, dosažitelné s použitím tak malých vzorků, jak možno, aby mohly být zjištěny velmi nízké koncentrace různých látek ...<sup>1</sup>*

Základy jednoduchých analytických metod lze vystopovat již v nejstarších textech a některé z nich jsou dosti podrobně popsány i v Bibli. Množstvím empirických poznatků a experimentálních postupů obohatila chemii i alchymie. Zkušební postupy z těch dob byly ovšem jen zřídka zaměřeny na hodnocení kvality životního prostředí, typičtější byly zkoušky ryzosti drahých kovů a vydatnosti rud (prubířství). Vědecké základy analytické chemie byly položeny během 17. století, až do počátku dvacátého století ovšem převažoval v chemické analýze empirický přístup. Teprve prudký rozvoj poznání v souvisejících vědních disciplínách, viz např. objasnění struktury atomu, vedl k rozvoji teoretických základů analytické chemie. Některé milníky ve vývoji analytické chemie jsou uvedeny v tabulce 1.

**Tab. 1** Některé milníky ve vývoji analytické chemie (volně podle [1])

1650	<ul style="list-style-type: none"><li>- Použití H<sub>2</sub>S</li><li>- Studium acidobazických indikátorů</li></ul>
1750	<ul style="list-style-type: none"><li>- Počátky odměrné analýzy (titrace)</li><li>- Použití byrety</li><li>- Základy organické elementární analýzy, stanovení C a H</li></ul>
1800	<ul style="list-style-type: none"><li>- Počátky emisní spektroskopie</li><li>- Dumasova metoda stanovení dusíku</li><li>- Měření tvrdosti vody</li></ul>
1850	<ul style="list-style-type: none"><li>- Kjeldahlova metoda stanovení dusíku</li><li>- Lambert-Beerův zákon</li><li>- Nernstova rovnice</li><li>- Methyloranž a fenolftalein jako acidobazické indikátory</li></ul>
1900+	<ul style="list-style-type: none"><li>- Položeny teoretické základy většiny dnes používaných analytických metod</li><li>- Objev chromatografie</li></ul>
1950+	<ul style="list-style-type: none"><li>- Rozvoj instrumentálních metod, automatizace</li></ul>
2000+	<ul style="list-style-type: none"><li>- Další rozvoj instrumentace využívající nových materiálů, sofistikovaných výpočetních systémů, citlivějších detektorů a senzorů</li><li>- Rutinní využívání kombinovaných (hyphenated) a vícerozměrných analytických metod</li></ul>

Je vidět, že kořeny většiny dnes používaných analytických metod leží v dosti vzdálené minulosti. Chromatografii považujeme stále za moderní metodu, přestože byla objevena M. Cvetem na samém počátku dvacátého století (1901). Možná bychom za nejnovější metodu mohli považovat

<sup>1</sup> Profesor A. Ölander, člen Nobelova výboru pro chemii Královské švédské akademie věd, 10. 12. 1959. Bezpochyby nejde o nejužitečnější a nejpreciznější definici analytické chemie, nicméně připomíná jednu z nejvýznamnějších událostí české vědy – udělení Nobelovy ceny za chemii J. Heyrovskému.

polarografii objevenou J. Heyrovským na sklonku r. 1921, navzdory tomu, že ji dnes mnozí analytici považují za zastaralou. Řada metod čekala na své využití do doby, kdy byly k dispozici potřebné materiály, detekční techniky či metody zpracování signálu. Výhody separace látek v kapiláře byly teoreticky předpovězeny v 70. letech minulého století, přesto k bouřlivému rozvoji elektroforetických metod došlo až v 90. letech, kdy se staly dostupnými tenkostěnné křemenné kapiláry. Těchto pár příkladů demonstruje, že vývoj analytické instrumentace je sice bouřlivý, zejména v poslední době, ne vždy však přímočarý.

Podobným vývojem prochází i analytické myšlení a názory na úlohu analytické chemie. Zatímco v dřívějších dobách úspěch při chemické analýze závisel zejména na zručnosti analytika a volba pracovního postupu byla otázkou jeho zkušenosti a těžko definovaného „chemického citu“, v dnešních laboratořích provádějících obrovská množství rutinních analýz podle jednotných „standardních operačních postupů“ by měl analytik vykonávat jen činnosti předem definované a jednoznačně popsané. Dlužno ovšem poznamenat, že určitý cit pro volbu metody je u analytického chemika stále velmi ceněnou vlastností, kterou ne všichni disponují. Práce podle standardizovaných a harmonizovaných postupů je vyžadována zejména v tzv. regulované oblasti, kam spadá i ochrana životního prostředí, nesmírná složitost a variabilita přírodních systémů však na druhou stranu vyžaduje od environmentálního analytika vysoce tvůrčí přístup. Environmentální analytickou chemii lze tedy při značné míře zjednodušení rozdělit na analytickou chemii **legální** a analytickou chemii **vědeckou**. Oba termíny by měly být v uvozovkách – opakem termínu „legální“ zde není „ilegální“, a opakem termínu „vědecká“ není „nevědecká“; tyto termíny jsou použity v podobném smyslu, jako jsou používány v metrologii [2]. Postupy používané v legální analytické chemii musí být především vysoce robustní, musí poskytovat výsledky s vysokou mírou opakovatelnosti a reprodukovatelnosti, s co nejmenší nejistotou, a musí umožňovat jednoznačnou interpretaci, např. rozhodnutí o shodě s limity. Cenou, kterou za to platíme, je obvykle značné zjednodušení problému a nižší hodnota informace, kterou zkouška poskytuje o stavu životního prostředí, environmentálních či zdravotních rizicích apod. Zde je na místě určité varování před přeceňováním tzv. „tvrdých dat“. Sofistikovanější analytické postupy často napodobují určité procesy v přírodě, např. příjem živin kořenovým systémem rostlin, nebo akumulaci škodlivin v tukových tkáních živočichů. Jde například o různé typy frakcionačních testů, použití pasivních vzorkovačů apod. U těchto postupů bývá ovšem mnohem obtížnější dosáhnout uspokojivého stupně standardizace a harmonizace, rovněž interpretace výsledků nemusí být jednoznačná.

Tradičně se analytická chemie dělí na **kvalitativní**, jejímž úkolem je detekce či důkaz přítomnosti určitých látek, a **kvantitativní**, jejímž úkolem je stanovení množství látky v určitém vzorku. I tyto elementární úkoly jsou v environmentální analytické chemii spojeny s určitými principiálními či technickými problémy. Pokročilé analytické techniky umožňují detekovat přítomnost širokého spektra látek na stále nižších koncentračních úrovních. Často jsou v běžných maticích detekovány látky, o jejichž přítomnosti v životním prostředí jsme donedávna takřka nic nevěděli. Objevují se otázky, jako: Jakou koncentraci můžeme považovat za „přirozenou“? Jaká koncentrace je nebezpečná? Jaká je přípustná koncentrace (otázka stanovení regulačních limitů)? V této souvislosti se stává problematičtější i tzv. koncept **nulové tolerance**, který v některých zemích pronikl i do environmentální legislativy. Co vlastně znamená „nula“ v tomto kontextu? (Metodické problémy spojené s vyjadřováním nejistoty u výsledků poblíž meze detekce nejsou ještě zdaleka uspokojivě vyřešeny.) Můžeme skutečně očekávat, že vzorek pocházející z životního prostředí (sebelépe vedené eko-farmy), nebude obsahovat ani atom olova? Odpověď na tyto otázky ovšem už nepřísluší analytickým chemikům – je třeba brát v úvahu i aspekty ekonomické, sociální a konec konců i politické.

Prezentace výsledků jednoduchých kvantitativních stanovení není spojena se zásadními problémy. Koncept **nejistoty měření** byl již analytickými chemiky všeobecně přijat a je běžně využíván, určité nejasnosti se mohou objevit snad jen při realistickém odhadu velikosti této nejistoty. Zejména mezi širší chemickou veřejností chybí povědomí o tom, s jakými nejistotami

pracujeme v oblasti stopové a ultrastopové analýzy – i vzdělaný odborník bývá zaražen, vidí-li na protokolu výsledek s nejistotou vyjádřenou v desítkách procent. Nejistota měření závisí na koncentraci, kterou stanovujeme, a je do značné míry nezávislá na laboratoři provádějící analýzu i použité metodě stanovení. Tuto závislost formulovali Horwitz, Kamp a Boyer v 80. letech minulého století zpočátku jako empirické pravidlo, později získala exaktnější matematickou podobu [3]:

$$RSD (\%) = 2^{(1-0,5 \log c)} \quad (1)$$

Tato rovnice, která nám říká, že nejistota měření prudce vzrůstá s klesající koncentrací, je nyní analytickými chemiky všeobecně přijímána téměř jako přírodní zákon. Nejistotu měření je třeba brát v úvahu při rozhodovacích procesech, jako je hodnocení shody s limity, stávající legislativa však k tomu přihlíží jen zřídka. Rozhodovací pravidla se navíc mohou výrazně lišit např. při dopinkových kontrolách, při kontrolách potravin, nebo při hodnocení nebezpečných vlastností odpadů.

Již v minulé kapitole byl zdůrazněn multidisciplinární charakter environmentální analytické chemie. Dnešní analytická chemie ovšem již není jen čistě chemickou disciplínou, neboť široce využívá zejména instrumentálních, tedy fyzikálních metod. V environmentální analytické chemii jsou pak běžně používány metody biologické a mikrobiologické, toxikologické a ekotoxikologické a další. Čím se tedy environmentální analytická chemie liší od „konvenční“ analytické chemie? Environmentální analytická chemie se vyznačuje velkou rozmanitostí (**diverzitou**) měřených veličin, stanovovaných látek (analytů) a ukazatelů zahrnujících anorganické látky (těžké kovy, anorganické anionty), organické polutanty (PAU, PCB, dioxiny, ...), radioaktivní látky, (eko)toxikologické charakteristiky, mikrobiologické ukazatele i čistě fyzikální veličiny. Dále se vyznačuje velkou rozmanitostí typů analyzovaných materiálů s často složitou a ne dobře definovanou maticí. Chemické látky jsou stanovovány v širokém koncentračním rozmezí od stopových hodnot po jednotky až desítky procent. Téměř nekonečný počet kombinací analyt vs. matrice klade mimořádné nároky na robustnost použitých metod, ale i zkušenost analytiků.

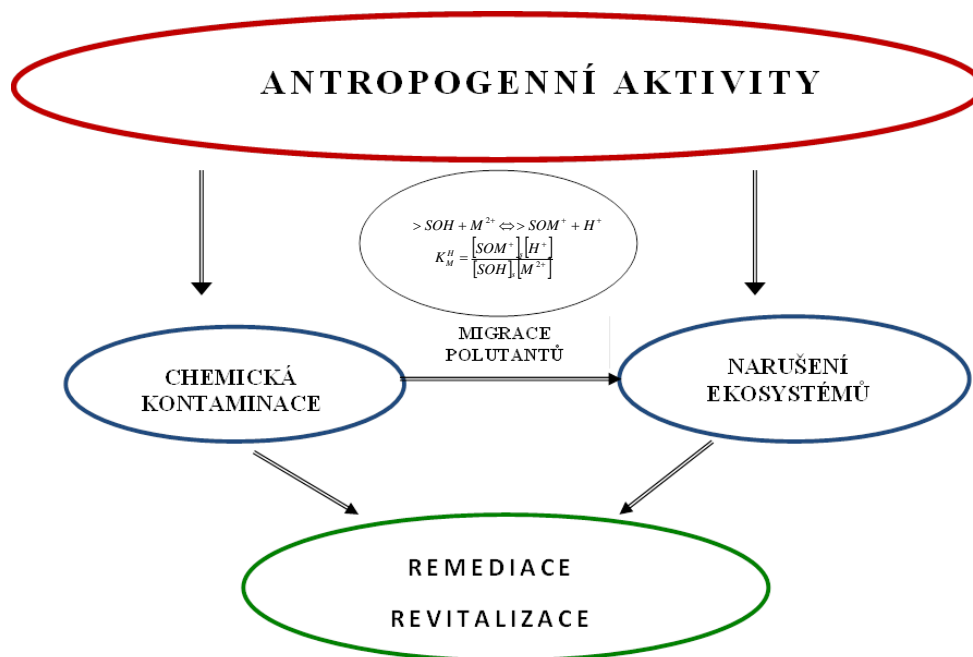
Snad nejtypičtějším rysem environmentální chemie je **dynamický**, nestálý a v čase proměnlivý charakter zkoumaných systémů, což je třeba brát v úvahu zejména při vzorkování složek životního prostředí. Někdy se v této souvislosti hovoří o Heisenbergově principu neurčitosti, ze kterého, alespoň podle kodaňské interpretace [4], plyne, že samotný akt měření či pozorování ovlivňuje měřený objekt. Tato analogie s kvantovou mechanikou je samozřejmě přehnaná, nicméně stojí za to si uvědomit, že každý odběr vzorku či jakékoliv měření narušují rovnováhu ve zkoumaném systému, byť často v zanedbatelné míře. Environmentální chemie pracuje se „živými“ systémy, a podle toho je třeba volit pracovní postupy i při chemické analýze. Problém chemických rovnováh v analytické chemii a v životním prostředí bude zmíněn v dalších částech této práce.

Před analytickými chemiky tedy nestojí otázka, zda je nějaká škodlivina přítomna v dané složce životního prostředí, a v jakém množství, ale spíše otázka, jaké množství této látky může proniknout do potravního řetězce a jaká z toho plynou zdravotní rizika. Při hodnocení vlivů na životní prostředí a lidské zdraví se pak ptáme, jaká je mobilita dané látky v životním prostředí, její persistence, jakým podléhá změnám, jaká je její dostupnost pro rostliny a živé organismy (bioavailabilita), vyluhovatelnost vodou či kyselými dešti, apod. Přeloženo do chemikům bližšího jazyka mluvíme o problému speciace, chemických rovnováh a interakcí chemických látek se složkami životního prostředí. Environmentální analytická chemie disponuje řadou nástrojů, kterými zkoumá uvedené problémy. Řada používaných postupů a analytických metod (možná většina) má **empirický** (uzanční, anglicky obvykle *operationally defined*) charakter [5], což klade zvláštní požadavky na zajištění validity, komparability a metrologické návaznosti zkoušek.

### 3 NĚKTERÉ ASPEKTY ENVIRONMENTÁLNÍ ANALYTICKÉ CHEMIE

#### 3.1 CHEMICKÉ ROVNOVÁHY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ A V ANALYTICKÉ CHEMII

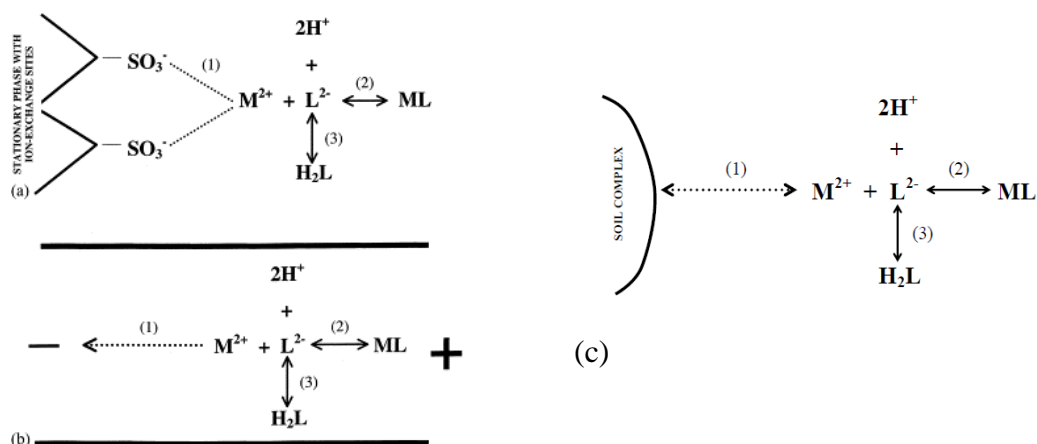
Chemii bývá přisuzována negativní role při poškozování životního prostředí. Nebudeme soudit, zda oprávněně, nicméně remediace, revitalizace a ochrana životního prostředí se bez chemie neobejdou, jak je znázorněno na obr. 1.



Obr. 1 Antropogenní aktivity vs. narušení životního prostředí, chemické aspekty [6].

Jedním z ústředních pojmů v chemii životního prostředí i analytické chemii je pojem **chemické rovnováhy**, který lze spojit s takovými jevy, jako je speciace (v určitém slova smyslu), mobilita, biodostupnost aj. Jde o rovnováhy na fázovém rozhraní (sorpce/desorpce) i rovnováhy v roztocích (acidobazické, komplexotvorné). Obr. 2 znázorňuje rovnováhy, kterých se účastní kation kovu během chromatografické či elektroforetické separace, nebo na druhé straně během migrace v půdě. Komplexotvorné rovnováhy patří k nejdůležitějším rovnováhám ovlivňujícím mobilitu iontů kovů (těžkých kovů) v přírodě, kde mohou tvořit komplexy nejen s většinou anorganických aniontů, ale i řadou organických kyselin, jež podléhají i vedlejším acidobazickým rovnováhám (schéma na obr. 2 je ovšem značně zjednodušené). Obr. 2 má demonstrovat analogii mezi ději odehrávajícími se v analytické laboratoři a přírodními procesy – separaci látek v chromatografické koloně a migraci polutantů horninovým prostředím lze popsat stejnými slovy a matematickými rovnicemi. Metody analytické chemie tedy mohou poskytnout údaje potřebné pro **modelování** přírodních dějů, zde hodnoty **rovnovážných konstant**. Krásným příkladem je stanovení konstant stability z posunu půlvalnového potenciálu v polarografii [9]. Nezbytným předpokladem je znalost teoretických základů používaných metod. Patří k dobrým tradicím české a slovenské analytické školy, že vždy kladla důraz na to, aby současně s praktickým využíváním analytické metody byly rozvíjeny i její

teoretické základy; příkladem je opět polarografie [10] či elektrochemické metody obecně. Podobně bychom mohli zmínit příspěvky našich vědců k rozvoji separačních metod [11,12].



**Obr. 2** Rovnováhy při separaci iontů kovů pomocí iontové chromatografie (a), zónové elektroforézy (b) a při migraci kovů v přírodě (c). (1) sorpce iontu kovu  $\text{M}^{2+}$ , případně přitahování kationtu k opačně nabitě elektrodě, (2) komplexotvorné rovnováhy iontu kovu a komplexotvorného ligandu  $\text{L}^{2-}$ , protonace ligandu  $\text{L}^{2-}$  [6,7].

Ke studiu chemických rovnováh lze kromě již zmíněných elektrochemických metod použít řady dalších technik. Některé z dříve používaných metod ztratily na významu, snad i kvůli nedostatku teoretických základů (viz např. metodu „žabího srdce“ použitou ke studiu citrátových komplexů [13]), jiné, jako je spektrofotometrie či konduktometrie jsou stále hojně využívány. Velmi silným nástrojem pro studium acidobazických i komplexotvorných rovnováh jsou potenciometrické titrační křivky. V této části se dále zaměříme na využití separačních metod k získávání rovnovážných konstant použitelných při modelování přírodních procesů.

Pojem chemické rovnováhy je založen na pracích Guldberga a Waagea [14] a jejich zákonu aktivního působení hmoty; na základě podobných úvah odvodil později Langmuir rovnici adsorpční izotermy, lze tedy podobných přístupů použít jak ke studiu rovnováh v roztocích, tak ke studiu adsorpčních rovnováh.

Nejjednodušší „one-to-one“ interakci chemických látek lze popsat následující rovnicí:



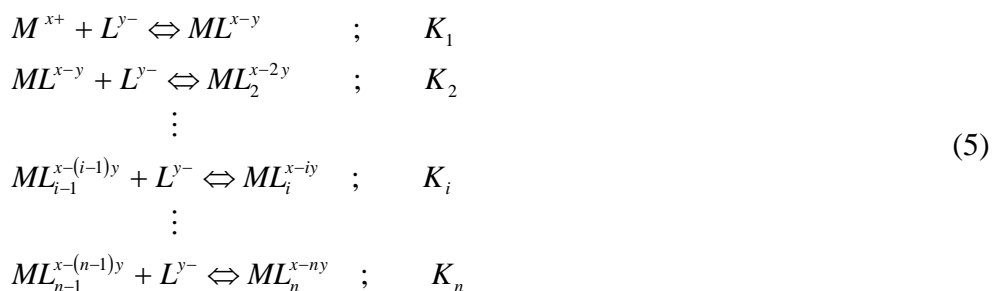
pro niž je termodynamická rovnovážná konstanta definována vztahem:

$$(K)_a = \frac{a_{AC}}{a_A a_C} \quad (3)$$

kde  $a_{AC}$ ,  $a_A$  a  $a_C$  jsou aktivity látek  $AC$ ,  $A$  and  $C$  v rovnováze. Náhradou aktivit rovnovážnými koncentracemi dostaneme:

$$(K)_a = \frac{[AC]}{[A][C]} \frac{\gamma_{AC}}{\gamma_A \gamma_C} = K \frac{\gamma_{AC}}{\gamma_A \gamma_C} \quad (4)$$

kde  $\gamma_{AC}$ ,  $\gamma_A$  a  $\gamma_C$  jsou aktivní koeficienty látek  $AC$ ,  $A$  a  $C$ .  $[AC]$ ,  $[A]$  a  $[C]$  jsou rovnovážné koncentrace v mol/l a  $K$  je stechiometrická rovnovážná konstanta. Ovšem reakční schéma bývá obvykle složitější – postupná tvorba komplexů kationtu kovu  $M$  s ligandem  $L$  může sloužit jako dobrý příklad:



Celkovou komplexotvornou reakci pro komplex  $ML_i$  lze popsat vztahem:



Mezi konsekutivními konstantami stability  $K$  a celkovou konstantou stability  $\beta$  platí vztah:

$$\beta_i = K_1 K_2 \cdots K_i = \prod K_i \quad (7)$$

Podobný systém rovnic lze napsat pro disociaci slabých kyselin a zásad, tvorbu iontových párů, „host-guest“ interakce apod. Jak je vidět, sledovaná látka ( $M$  ve výše uvedených rovnicích) se může v daném systému vyskytovat v různých formách (species), které se mohou lišit svým nábojem, molekulovou hmotností a některými dalšími vlastnostmi, a proto lze očekávat, že se bude lišit i jejich chování během analytické separace nebo migrace v životním prostředí. Z hlediska kinetiky příslušných reakcí můžeme rozlišit dvě situace [7,8]:

- (1) Rovnováhy je dosahováno pomalu ve srovnání s dobou trvání experimentu (*inertní systémy*, „zamrzlé“ rovnováhy).
- (2) Rovnováha je dostatečně rychlá, čas potřebný k dosažení rovnováhy je zanedbatelný ve srovnání s dobou trvání experimentu, např. s dobou separace látek (*labilní systémy*).

V případě inertních systémů můžeme jednotlivé formy od sebe oddělit (na chromatogramu nebo elektroforeogramu se objeví dva nebo více píků), identifikovat či stanovit jejich množství. V případě labilních systémů jednotlivé formy od sebe oddělit nelze (na chromatogramu či elektroforeogramu se objeví pouze jeden pík), látka vykazuje chování, které je určitým „průměrem“ vlastností jednotlivých forem (species), pokud by samostatně existovaly. Odtud plyne i určité omezení analytické chemie, které si chemici někdy neuvědomují: Ne všechno dokážeme stanovit metodami analytické chemie, některé veličiny je nutno vypočítat metodami fyzikální chemie. Toto omezení naznačuje i občas používaný termín „analytická koncentrace“, značící většinou celkovou koncentrací, pro případ výše uvedených komplexotvorných rovnováh ve tvaru:

$$c_T = \sum_{i=0}^n [ML_i] \quad (8)$$

Nemůžeme-li stanovit koncentrace jednotlivých forem, lze naopak pomocí analytických metod stanovit hodnoty rovnovážných konstant; využití chromatografických a elektromigračních metod k těmto účelům je popsáno v přehledném článku [8]. K matematickému vyjádření lze použít dlouho používaného [16], byť dnes již patrně překonaného konceptu *limitních retenčních faktorů*, kdy je celkový retenční faktor  $k$  vyjádřen jako vážený průměr (hypotetických) limitních retenčních faktorů jednotlivých složek  $k_i$  podle vztahu:

$$k = \sum k_i x_i \quad (9)$$

kde  $x_i$  je molární zlomek příslušné formy, jež lze vyjádřit pomocí složení mobilní fáze a rovnovážných konstant. Jde o analogii konceptu *efektivní elektroforetické mobility* používaného v elektroforéze. Postup je založen na měření závislosti retence na složení mobilní fáze v kapalinové chromatografii, resp. migračních charakteristik v elektroforéze

$$k = f(k_i, K_i, c); \quad \mu_{eff} = f(\mu_i, K_i, c) \quad (10)$$

Podrobně je metoda měření konstant stability komplexů divalentních kationtů kovů popsána v práci [17], ovšem principy metody jsou uvedeny již v přechodí práci [18]. Podobný postup popsali současně Lin a Horvath [19]. V nejběžnějším případě měření konstant stability kationtů kovů na koloně plněné silně kyselým měničem kationtů je vyhodnocení založeno na vztahu [8],

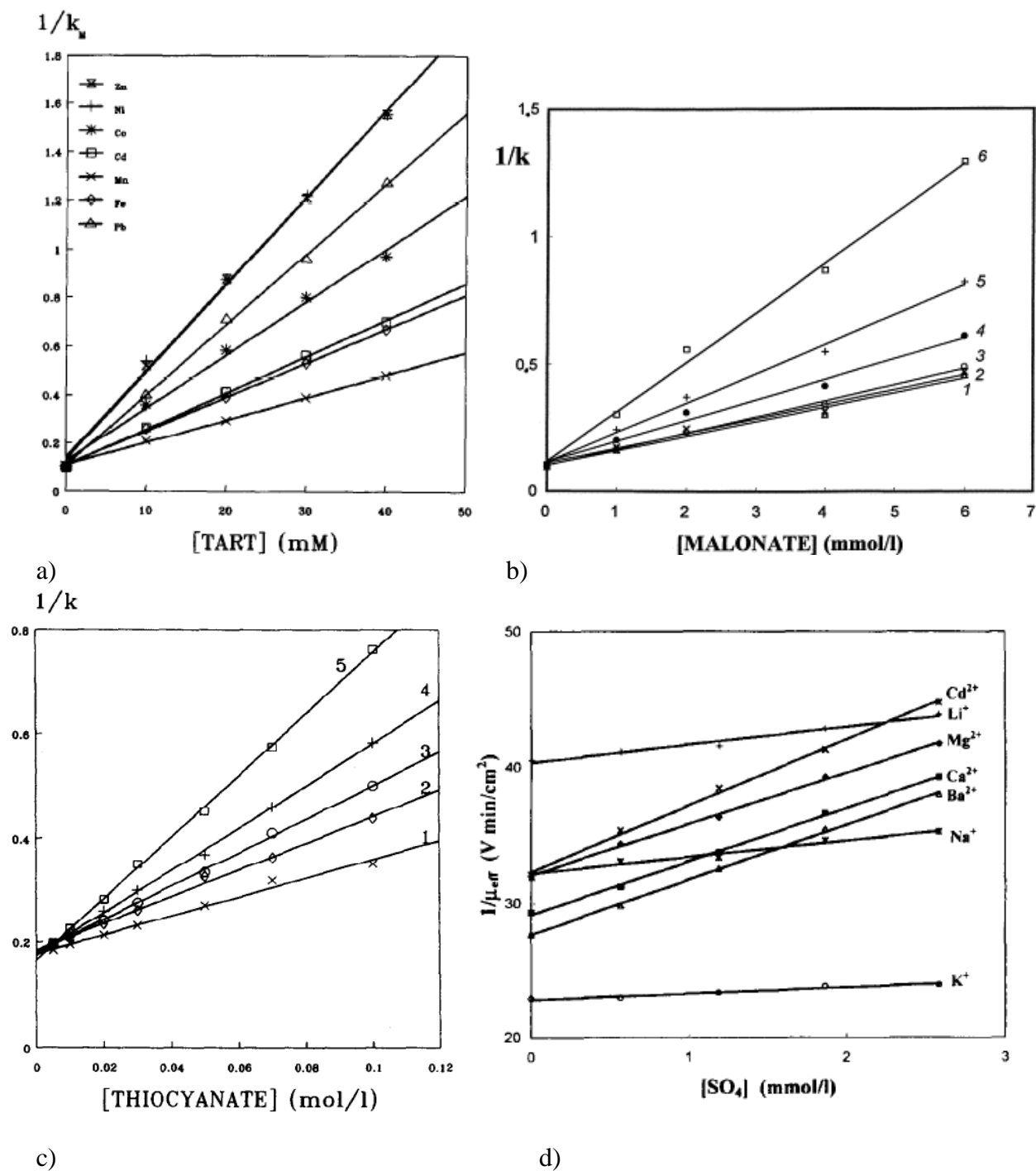
$$k = \frac{w \sum_{i=0}^n (K_{ML_i}^E)^{\frac{1}{z}} \left(\frac{Q}{z}\right)^{\frac{x-iy}{z}} [E^{z+}]^{\frac{iy-x}{z}} \beta_i [L^{y-}]^i}{V_m \sum_{i=0}^n \beta_i [L^{y-}]^i} \quad (11)$$

který lze při vhodném experimentální uspořádání převést do tvaru Broulovy rovnice [8,18]

$$\frac{1}{k} = A \left( 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n \right) \quad (12)$$

již lze často dále zjednodušit na rovnici přímky. Několik příkladů měření konstant stability metodou iontové chromatografie je uvedeno na následujících obrázcích. Metoda byla aplikována na stanovení konstant stability kationtů divalentních kovů i lanthanoidů s organickými ligandy a anorganickými anionty [17,18,20-23], později byla modifikována i pro použití v iontově-interakční chromatografii [24]. Analogický postup byl použit pro studium komplexotvorných rovnováh metodou kapilární elektroforézy [25,26]. Dá se říci, že jde o určitou adaptaci klasického Schubertova postupu [27] a jeho převedení ze statického do dynamického uspořádání. Získané konstanty stability, resp. podmíněné konstanty stability je možno použít při modelování transportu polutantů v životním prostředí [28], nicméně je třeba si uvědomit, že přírodní systémy jsou mnohem složitější, než chromatografická kolona plněná monodisperzní a vysoce homogenní stacionární fází.





**Obr. 3.** a) Stanovení konstant stability vinanových komplexů s divalentními kationy [17]; b) Stanovení malonátových komplexů s kationy 1- Cd<sup>2+</sup>, 2-Mn<sup>2+</sup>, 3-Zn<sup>2+</sup>, 4-Fe<sup>2+</sup>, 5-Co<sup>2+</sup>, 6- Ni<sup>2+</sup> [21]; c) Stanovení konstant stability thiokyanátového aniontu s vybranými kovy: 1- Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, 3- Cd<sup>2+</sup>, 4-Co<sup>2+</sup>, 5-Ni<sup>2+</sup> [22]; d) Stanovení konstant stability síranových aniontů s vybranými kationy metodou kapilární elektroforézy [25].

### 3.2 SPECIACE A FRAKCIONACE POLUTANTŮ

Chování chemických látek v životním prostředí, jejich toxicita a škodlivé vlivy na rostliny, živočichy i lidské zdraví závisí silně na formě, ve které se látka vyskytuje. Několik elementárních příkladů je uvedeno v následující tabulce.

**Tab. 2** Příklady prvků, jejichž toxicita a nebezpečné vlastnosti se liší v závislosti na formě (volně podle [1], doplněno)

Prvek	Možné formy výskytu
Cr	$\text{Cr}^{3+}$ , $\text{CrO}_4^{2-}$ ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )
Si	$\text{SiO}_2$ , aluminosilikáty, organokřemičité sloučeniny
Sn	$\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Sn}(\text{Me})_2$ , $\text{Sn}(\text{Me})_3$
F	HF, $\text{CaF}_2$
P	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , polyfosforečnany, organofosforečné sloučeniny

Pozn.: V případě pevných látek se často výrazně liší vlastnosti různých krystalových forem látky, biologické účinky mohou záviset na velikosti částic (viz ekotoxicita nanomateriálů), nebo na tvaru (azbest).

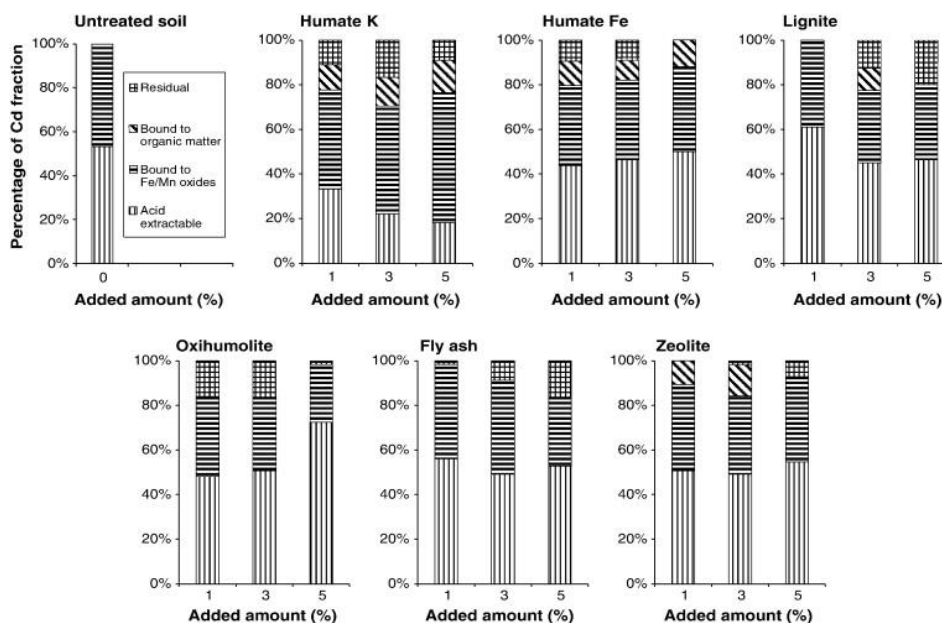
V této souvislosti se často hovoří o **speciaci** látek. Ačkoliv existuje oficiální definice tohoto pojmu [29], bývá používán dosti volně a v různých významech. Bacon a Davidson [30] rozlišují *klasickou* speciaci (rozlišení oxidačních stavů Cr), *funkční* speciaci (vztahuje se k roli, jakou hraje látka v životním prostředí, používají se pojmy jako „mobilní forma“, „biodostupná forma“), *operační* speciaci (vztahuje se ke způsobu, jakým se stanovuje, používají se pojmy „vodorozpustná forma“, „forma extrahovatelná v redukčním prostředí“, apod.). Zřejmě nám půjde o to, aby funkční a operační speciace spolu co nejlépe korespondovaly. V těchto případech by ovšem byl na místě spíše pojem **frakcionace**. Bez ohledu na použitou terminologii jde bezpochyby o jeden z hlavních úkolů environmentální analytické chemie.

V některých, bohužel spíše ojedinělých případech, dokážeme jednotlivé formy látky (v této části budeme hovořit především o tzv. těžkých kovech) stanovit přímo – není problém stanovit Cr(III) a Cr(VI) klasickými postupy, nebo dokonce obě formy současně metodou iontové chromatografie [31] ve vodném roztoku, poněkud obtížnější situace nastane, máme-li stanovit poměr obou oxidačních forem v pevném vzorku, např. v kontaminované půdě. Do jisté míry jde o problém „rychlé“ vs. „pomalé“ rovnováhy a jejího narušení, jak bylo diskutováno v předchozí kapitole. Chromatografickými technikami lze od sebe odlišit anorganické a organické sloučeniny některých prvků (Hg, Sn, Pb), pokud je dokážeme bez porušení převést do kapalné či plynné fáze. Existují instrumentální techniky umožňující přímou speciaci prvků v pevných vzorcích – synchrotronová rtg. fluorescence (SXRF), protonová rtg. emisní analýza (PIXE), rtg. absorpční analýza (XANES, EXAFS) – nicméně jde o techniky náročné a nákladné, většinou obtížné

dostupné. Často se vyznačují i nedostatečnou citlivostí z hlediska speciace toxických prvků v reálných maticích, a jejich použitelnost je tedy omezena na určité spíše modelové případy.

Výše uvedené otázky týkající se environmentálních rizik chemických látek lze formulovat pro těžké kovy (analogicky pro jiné polutanty) ještě jinými slovy, např.: Jaké jsou interakce daného kovu se složkami půdního komplexu, jak pevně (jakými silami či vazbami) je vázán na půdní minerály, jaké jsou jeho interakce s půdní organickou hmotou, jak pevně je vázán do komplexů,...? Vzhledem k velké složitosti přírodních systémů je obtížné tyto interakce předpovídat teoreticky, a proto se environmentální chemici uchylují k experimentům, které napodobují přírodní procesy. Často jde o různé typy vyluhovacích (extrakčních) testů v nejrůznějších uspořádáních (vsádkové, kolonové, jednorázové, vícestupňové, sekvenční), pomocí nichž se snažíme odhadnout, jaký podíl těžkého kovu může proniknout do spodních vod, jaký podíl pronikne kořenovým systémem rostlin do potravního řetězce apod. Některé testy dovolují odlišit antropogenní znečištění od přirozených obsahů prvků v dané lokalitě, jiné testy používají zemědělci k odhadu využitelného podílu živin v půdě. Z uvedeného je zřejmé, že vhodnějším termínem pro tento typ zkoušek je **frakcionace**. V environmentální analytické chemii tyto extrakční postupy jednoznačně převládají – celkové koncentrace kovů se v půdách, sedimentech či pevných odpadech se stanovují jen zřídka a dokonce ani legislativa to (až na výjimky) nevyžaduje. Je třeba si uvědomit, že jde o **empirické** postupy (*operationally defined*), u nichž ztrácí smysl jeden ze základních pojmů analytické chemie, totiž **správná** (či **pravá**) **hodnota**. Návaznost měření a vzájemnou porovnatelnost je třeba zajistit pomocí zvláštních typů certifikovaných referenčních materiálů nebo mezilaboratorních porovnání, jež ovšem zdaleka nejsou k dispozici pro všechny typy zkoušek.

Mezi sofistikované frakcionační postupy patří sekvenční extrakční testy, z nichž nejznámější je Tessierův pětistupňový test [32] určený původně pro hodnocení rizik spojených s vyluhováním těžkých kovů ze sedimentů do vodních toků. Rozšířený je i poněkud jednodušší test vyvinutý *Community Bureau of Reference of the Commission of the European Communities*, tzv. BCR test, u něhož bylo dosaženo vyšší míry harmonizace. Testy se běžně používají i pro hodnocení kontaminovaných půd; na následujícím obrázku je demonstrována možnost imobilizace kadmia v půdě pomocí některých organických i anorganických přípravků.



**Obř. 4.** Vliv různých aditiv na frakcionaci Cd v kontaminované půdě. Hodnoceno pomocí BCR sekvenčního extrakčního testu [33].

Cenné informace mohou extrakční testy poskytnout i o charakteru vazby polutantu na heterogenních sorbentech [34-36].

Zmíněné extrakční testy bychom mohli zařadit do skupiny „nevyčerpávajících extrakčních metod“ (non-exhaustive extraction techniques, NEETs), ovšem tento termín se používá spíše v souvislosti se stanovením biologicky degradovatelného podílu organických polutantů v půdách [37,38]. Podobně jako v případě kationtů kovů posuzujeme systém rovnováh (zde obvykle hydrofobních interakcí) mezi polutantem, organickými složkami půdy, buněčnou stěnou mikroorganismů, biosurfaktanty atd. Tyto postupy jsou vhodné pro hodnocení průběhu bioremediace půd kontaminovaných organickými polutanty. Jiný způsob je popsán v následující kapitole.

### 3.3 SLEDOVÁNÍ STAVU PŮDNÍCH MIKROBNÍCH SPOLEČENSTEV PŘI BIOREMEDIÁČNÍCH PRACÍCH

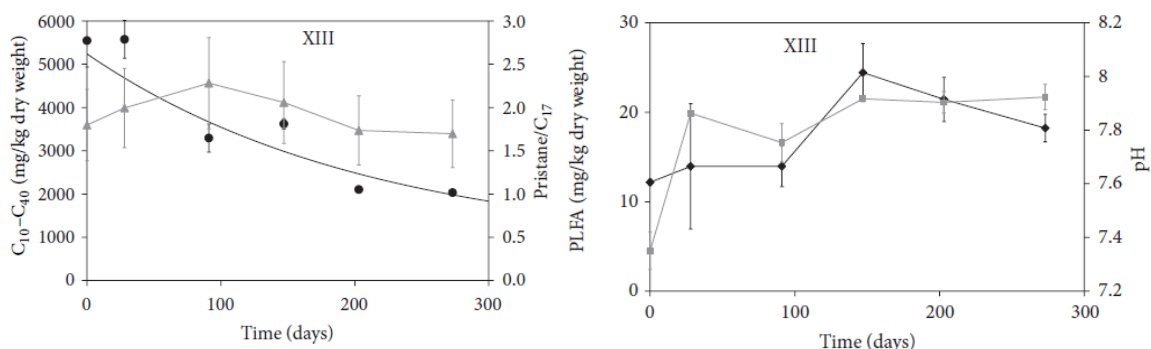
Při odstraňování organických polutantů z půd či jiných složek životního prostředí hrají významnou úlohu biologické metody, zejména metody využívající působení živých mikroorganismů. Při řízení bioremediačních prací je třeba pravidelně sledovat stav mikrobiálních společenstev, klasické kultivační metody jsou však pro tento účel pomalé. Jeden z možných postupů je **analýza fosfolipidových mastných kyselin (PLFA)** [39]; na tomto přístupu můžeme ukázat, jak vcelku jednoduchá analytická metoda může poskytnout cenné výsledky, pokud interpretaci provádí pracovník s dostatečnými znalostmi souvisejících oborů, zde mikrobiologie, biochemie či fyziologie mikroorganismů.

Fosfolipidová dvojvrstva je základním prvkem biologických membrán. Membránové fosfolipidy se vyznačují rychlou metabolickou obměnou, která zaručuje rychlé odezvy cytoplazmatické membrány na změny ve vnějším prostředí buňky. Po smrti mikroorganismu dochází k rychlému rozkladu fosfolipidů; informace o složení fosfolipidů lze tedy korelovat s vlastnostmi *živé* biomasy. Pomocí PLFA můžeme vyhodnotit mj. následující charakteristiky důležité pro řízení bioremediačních prací:

- Množství živé mikrobiální biomasy.
- Strukturu mikrobiálního společenstva.
- Fyziologický stav půdních mikroorganismů.
- Diverzitu mikrobiálních společenstev.

Stanovení PLFA se provádí plynovou chromatografií (GC/MS) po esterifikaci methanolem. Z poměrů jednotlivých mastných kyselin a jejich změn můžeme odhadnout nejen kvantitu mikrobiální biomasy a složení mikrobiálního společenstva, ale i jeho „kondici“, tedy schopnost odbourávat škodlivé látky v půdě. Typický průběh biodegradace alifatických uhlovodíků v půdě kontaminované motorovou naftou je uveden na obrázku 5.

Možnosti uplatnění analytické chemie při ochraně životního prostředí se výrazně zvyšují, pokud analytik ovládá základy jiných vědních disciplín a dokáže spolupracovat se specialisty z jiných oborů (biologie, fyziky, toxikologie, matematiky a statistiky aj.). To samozřejmě klade mimořádně vysoké nároky na všestranné vzdělání environmentálních analytických chemiků. Výzvy, které stojí před současnou environmentální analytickou chemií, to však vyžadují.



Obr. 5. Průběh bioremediace půdy kontaminované motorovou naftou vyjádřený pomocí různých ukazatelů [40].

## 4 SOUČASNÁ ENVIRONMENTÁLNÍ ANALYTICKÁ CHEMIE – VÝZVY A TRENDY

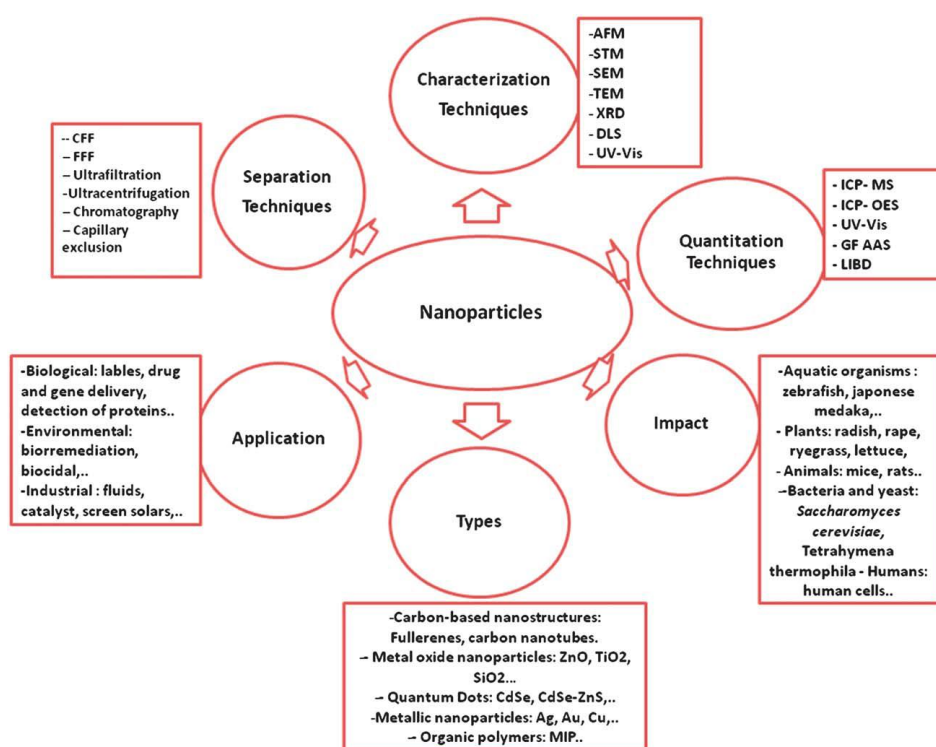
K trvalým úkolům analytické chemie patří neustálé zlepšování výkonnostních charakteristik používaných metod. V environmentální analytické chemii vystupují do popředí požadavky na snižování meze detekce a meze stanovení, na zlepšování reprodukovatelnosti a zejména požadavek na zvyšování robustnosti analytických metod, které pak umožní spolehlivé stanovení širokého spektra analytů v nejrůznějších typech environmentálních vzorků. Rostoucí tlak na zlepšování ochrany životního prostředí vyvolává rovněž potřebu vývoje nových analytických metod. Mnohem více bychom potřebovali vědět o interakcích chemických látek se složkami životního prostředí, a to nejen s neživými součástmi přírody (minerály, huminovými látkami), ale i s živými organismy (objasnění mechanismů bioakumulace či biotransformace), což vyžaduje nový pohled nejen na samotné analytické metody, ale zejména na metody vzorkování a na metodiku měření v širším slova smyslu.

Další výzva pro analytické a environmentální chemiky by se dala zformulovat do věty: Jak vytěžit co nejvíce z výsledků chemických analýz? Připomeňme na jedné straně, že pokročilé chemické analýzy jsou velmi nákladné, nicméně přesto jsou financovány rozsáhlé monitorovací programy (monitoring půd, povrchových vod, ovzduší, ...), ne vždy navzájem koordinované. Je otázkou, zda obrovské množství dat z těchto programů je plně a účelně využito. Nejde jen o aplikaci pokročilých statistických metod „dobývání dat“ (*data mining*) nebo metod umělé inteligence (ANN), ale především o pokročilejší interpretaci získaných informací. Malý příklad je uveden v předchozí kapitole – výsledek chemické analýzy (stanovení PLFA) umožňuje při správné interpretaci řízení složitých bioremediačních procesů. Ukazuje se, že jedním z klíčových slov v analytické laboratoři se stává „spolupráce“ (dalším klíčovým slovem je „zodpovědnost“, neboť výsledky chemických analýz a jejich interpretace mívají dalekosáhlé dopady finanční, environmentální, zdravotní, sociální a jiné). Dnes již (doufejme) překonaným konceptem je pojetí analytické laboratoře jako „černé skřínky“, do níž na jedné straně vstupují „požadavky“ („zadání“) a na druhé straně vystupují „výsledky“ (automaticky generovaný protokol s několika čísly). Jak již bylo zdůrazněno, smysluplné využití výsledků analýz vyžaduje spolupráci se specialisty z jiných oborů nejen při interpretaci výsledků, ale i při formulaci zadání a plánování experimentů. Dobrým příkladem charakteristickým pro environmentální analytickou chemii je získávání informací z výsledků analýz říčních sedimentů, kdy je na sedimenty ukládané v říčních nivách pohlíženo jako na hmotný archív uchovávající informace o historii území [41]. Předpokladem úspěchu je

opět víceoborový přístup, v tomto případě využití nástrojů a znalostí geologie, geochemie, geoinformatiky aj.

Snad největší výzvu pro environmentální chemii představuje překotný vývoj a zavádění nových technologií, jež vyvolává potřebu hodnocení jejich dopadů na životní prostředí. V poslední době jde zejména o hodnocení vlivů **nanotechnologií a nanomateriálů**.

Je sice pravda, že nanomateriály jsou s námi odjakživa [42], nicméně díky rozvoji nanotechnologií se objevují nové materiály, jejichž vliv na lidské zdraví a životní prostředí není dosud dostatečně prozkoumán (*engineered nanomaterials, ENMs*). Určité nejasnosti panují už v samotné definici nanomateriálů, běžně se však za **nanočástice** označují takové částice, jejichž alespoň jeden rozměr leží v rozmezí  $10^0 - 10^2$  nm [43]. Se zmenšováním rozměru částic se mění poměr povrch/objem a díky tomu nanočástice vykazují kvalitativně odlišnou chemickou, katalytickou a (zřejmě i) biologickou aktivitu. Mění se též jejich mobilita v životním prostředí i schopnost akumulace v živých organismech či schopnost pronikat do různých orgánů živočichů i lidí. Následující obrázek uvádí hlavní typy nanočástic, jejich aplikace, vlivy na životní prostředí a metody charakterizace.



**Obr. 6.** Nanočástice – typy, aplikace, charakterizace, vlivy na životní prostředí [42].

Z hlediska chemického složení patří k nejdůležitějším nanomateriálům:

- Nanomateriály na bázi uhlíku (fullereny, nanotrubičky, grafen)
- Nanokrystalické oxidy kovů (MgO, ZnO, MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> aj.)
- Kovové nanočástice nebo nanovrstvy (Ag, Au, Pt, aj.)
- Polymerní (organické) nanomateriály (nanovlákná, nanotkaniny)

Hodnocení vlivů nanočástic na životní prostředí a lidské zdraví, ale i jejich efektivní aplikace v různých odvětvích, vyžadují především jejich co nejúplnější charakterizaci. Zatím citelně chybí standardizované a všeobecně akceptované metody charakterizace nanočástic a úplně není ani

seznam toho, co by se vlastně mělo měřit, nicméně shoda panuje v tom, že při charakterizaci nanočástic je nutno využít kombinace chemických, fyzikálních a biologických metod. K nejčastěji uváděným charakteristikám patří (v závorkách jsou uvedeny používané metody):

- velikost částic (mikroskopie, rozptyl světla)
- tvar, morfologie (různé typy mikroskopie – SEM, TEM, AFM)
- schopnost agregace
- měrný povrch, distribuce velikostí pórů
- fázové složení (XRD)
- celkové chemické složení (XRF)
- chemické složení povrchové vrstvy (XPS), charakter a počet funkčních skupin na povrchu, acidita/bazicitu, povrchový náboj, PZC, hydrofobicita aj.
- katalytická aktivita, chemická reaktivita (chemické testy)
- toxicita, ekotoxicita (toxikologické testy)

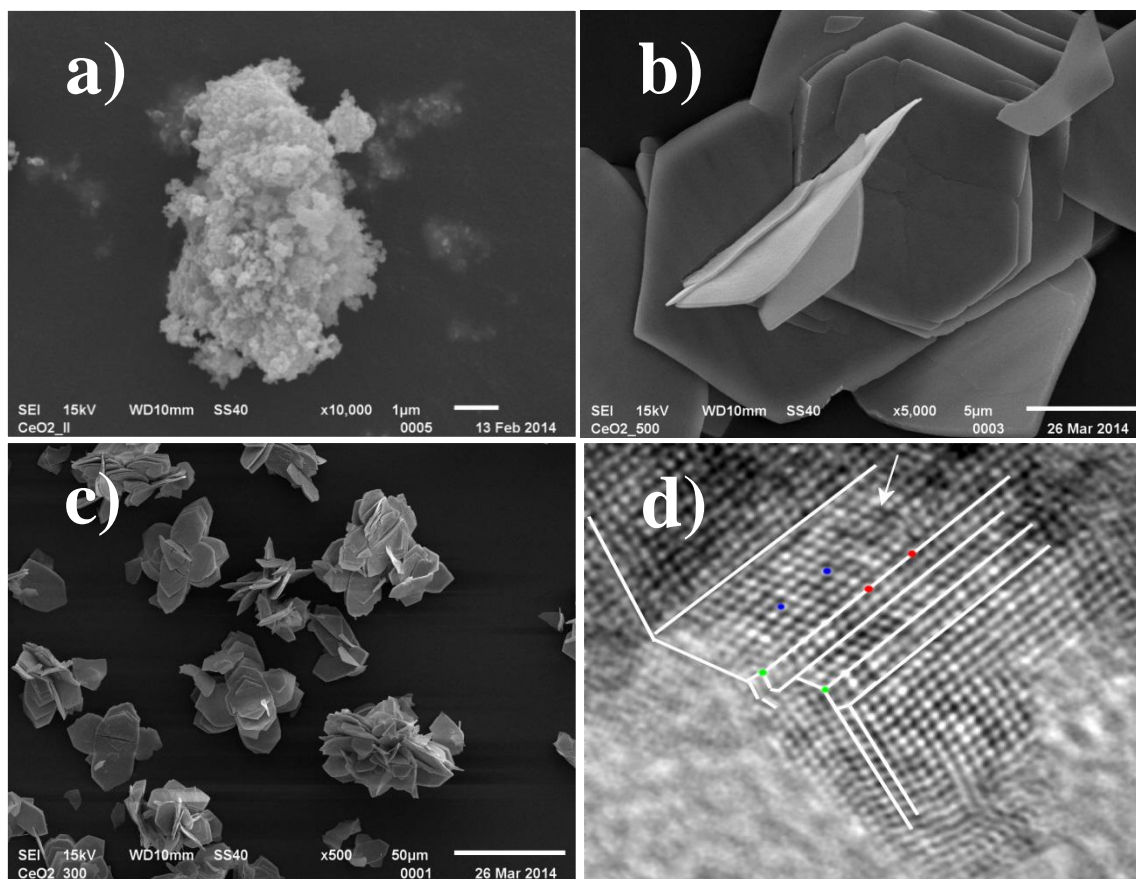
Z uvedeného přehledu je vidět, že na důležitosti nabývají fyzikální metody a další ne-chemické postupy [44]. Renesanci zažívají i metody „obyčejné“ optické mikroskopie, zejména díky dostupnosti kvalitních zařízení pro dokumentaci pozorování a rozvoji metod analýzy obrazu. Mikroskopie je např. uznávanou metodou pro stanovení azbestu. Metody elektronové mikroskopie (SEM, TEM, HRTEM) samozřejmě poskytují detailnější informace o povaze nanočástic. Obrázek 7a,b,c ukazuje rozdílné tvary částic oxidu ceričitého připraveného různými postupy – na obr. 7a je oxid ceričitý připravený homogenní hydrolýzou, zatímco na obr. 7b,c je oxid ceričitý připravený tepelným rozkladem uhličitanu ceritého; obě formy se výrazně liší chemickou reaktivitou, jmenovitě schopností rozkládat organofosforečné sloučeniny. Ještě detailnější pohled na nanočástice poskytuje transmisní elektronová mikroskopie (obr. 7d).

Přehled aplikací nanomateriálů přesahuje rámec této práce. Za zmínku stojí využití nanomateriálů v medicíně tvořící základ nového oboru – **nanomedicíny**. Byla publikována řada velice slibných výsledků založených na nečekaných vlastnostech nanočástic a jejich schopnosti katalyzovat organické reakce za mírných (fyziologicky přijatelných) podmínek. Některé nanomateriály patří do skupiny anorganických analogů enzymů – nanozymů [46]. Obr. 8 ukazuje možnost srovnání reaktivity nanomateriálů pomocí standardního testu na stanovení fosfatázy.

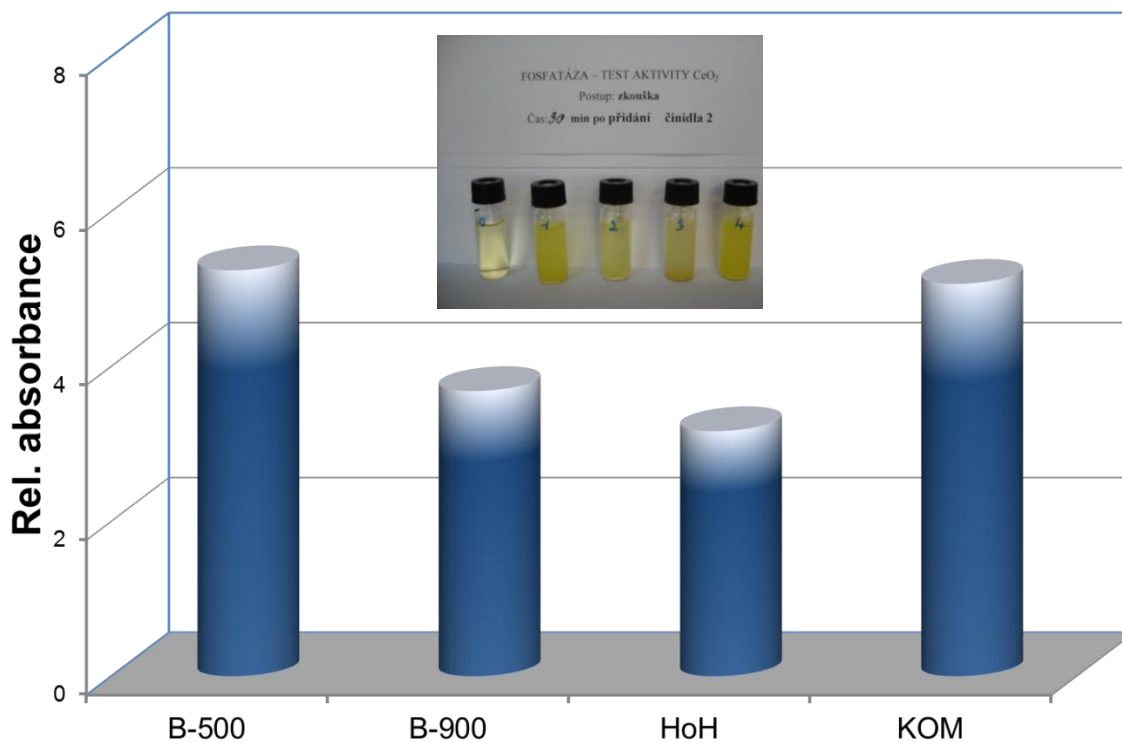
Schopnost některých nanomateriálů reagovat s biologicky významnými molekulami (ATP, ADP, RNA) ovšem nabádá k velké opatrnosti při jejich masovém zavádění. Je třeba nalézt a verifikovat metody měření biologických účinků nanomateriálů, definovat soubor metod pro jejich úplnou charakterizaci, a nalézt vztahy mezi jednotlivými fyzikálními charakteristikami, užitnými vlastnostmi a (případnými) škodlivými vlivy.

Badatel zkoumající nějaký environmentální problém má k dispozici širokou škálu nástrojů dalece překračující rámec tradiční „roztokové“ chemie (*wet chemistry*), a měl by tedy umět s těmito nástroji zacházet, nebo alespoň vědět o jejich existenci, možnostech a omezeních, přičemž je třeba si uvědomit, že možnosti jednotlivých metod a přístupů se mohou s časem měnit, někdy i dost podstatně. Nové možnosti např. nabízí aplikace pokročilých výpočetních metod v těsné návaznosti na laboratorní experimenty či terénní pozorování. Obr. 9 má demonstrovat propojení různých přístupů a vědních disciplín při studiu interakcí nanomateriálů s toxickými organofosfáty; je poukázáno i na úlohu analytické chemie při tomto výzkumu.

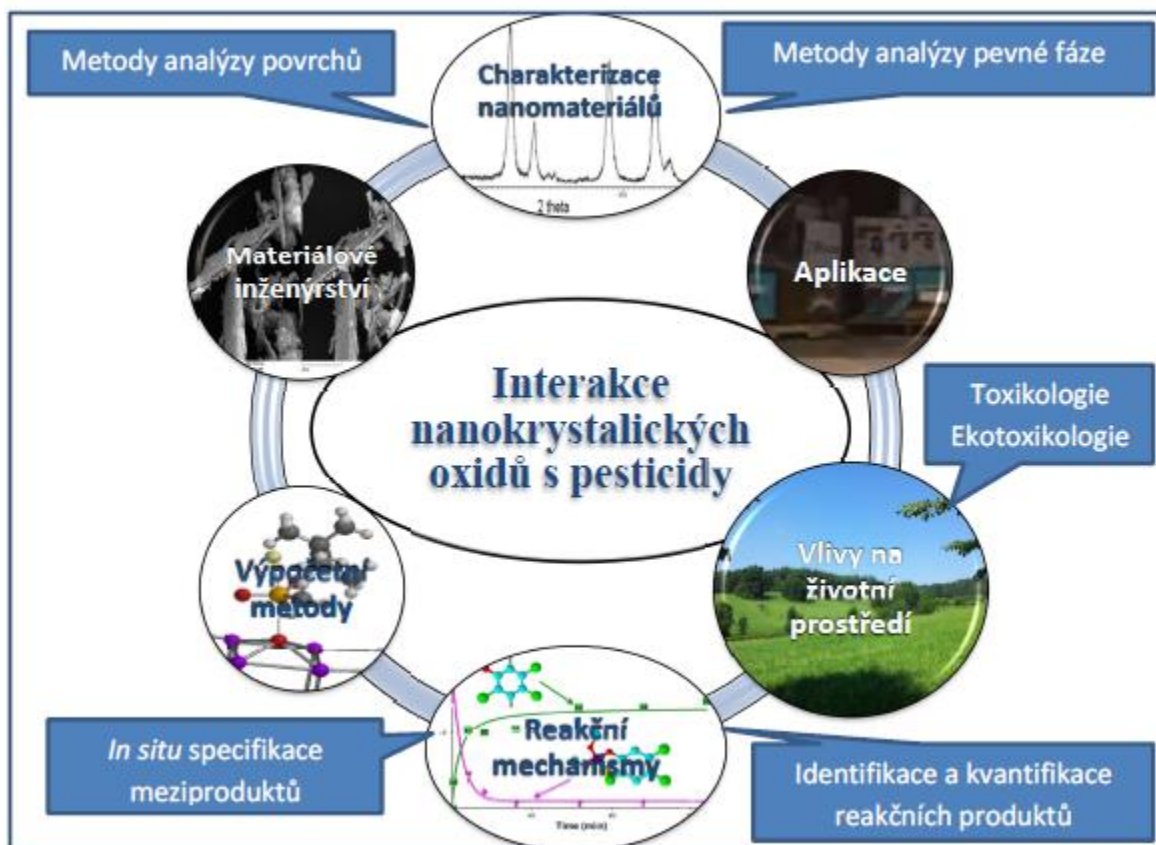




**Obr. 7.** Elektronová mikroskopie – a)  $\text{CeO}_2$  připravený homogenní hydrolyzou; b, c)  $\text{CeO}_2$  připravený kalcinací uhličitanového prekurzoru, obojí SEM; d) reaktivní sorbent na bázi  $\text{TiO}_2$ , TEM [45].



**Obr. 8.** Testování aktivity reaktivních sorbentů na bázi  $\text{CeO}_2$  pomocí standardního testu ALP-AMP L 500 (Erba Lachema) na stanovení alkalické fosfatázy. B-500 a B-900 jsou vzorky  $\text{CeO}_2$  připravené z uhlíčitanového prekursoru (vialky č. 1 a 2), HaH je vzorek  $\text{CeO}_2$  připravený homogenní hydrolyzou (č. 3), KOM je komerční nano- $\text{CeO}_2$  (č. 4). Foto V. Pilařová.



**Obr. 9.** Metody a přístupy používané při studiu nanomateriálů s pesticidy.

## 5 LITERATURA

1. Carroll, D.M., The Role of Analytical Chemistry in Industry & Environment, Dublin, Ireland, [http://www3.ul.ie/~childsp/CinA/cina4/TOC5\\_Analytical.htm](http://www3.ul.ie/~childsp/CinA/cina4/TOC5_Analytical.htm) (11. 2. 2014)
2. Metrologie: vědecká, legální, praktická. Odborný časopis pro vědecké (teoretické), legální (zákonné) a praktické otázky metrologie. Vydává Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a zkušebnictví, vydavatelství norem, Praha.
3. Horwitz, W., Kamps, L.R., Boyer, R.W., Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 1980, 63(6), pp. 1344-1354.
4. Moser, F., Schrödinger's cat paradox and other nice stories from science – what they teach us? Comput. Chem. Eng., 1994, 18(Suppl), pp. xiii-xxiii.
5. Doškářová, Š., Janoš, P., Plzák, Z., Suchánek, M., Šubrt, P., Odhad nejistot chemických a biochemických měření, EURACHEM-CZ, Praha 2002.
6. Janoš, P., Chemické rovnováhy v životním prostředí – migrace polutantů, remediace a revitalizace, projektová dokumentace k výzkumnému záměru MSM 4455560104, 2004.
7. Janoš, P., Role of chemical equilibria in the capillary electrophoresis of inorganic substances, J. Chromatogr. A, 1999, 834(1-2), pp. 3-20.
8. Janoš, P., Determination of equilibrium constants from chromatographic and electrophoretic measurements, J. Chromatogr. A, 2004, 1037(1-2), pp. 15-28.
9. Rao, A.L.J., Singh, M., Sehgal, S., Determination of stability constants of metal complexes by polarographic methods - a review, Rev. Anal. Chem., 2011, 8(4), pp. 283-312.
10. Tockstein, A., Theoretická polarografie, Přírodověd. vydavatelství, Praha, 1952.
11. Ettre, L.S., The Janák-type gas chromatographs of the 1950s, LC-GC Europe, 2002 (December), pp. 2-6.
12. Foret, F., Křivánková, L., Boček, P., Capillary zone electrophoresis, VCH, Weinheim, 1993.
13. Hastings, A.B., McLean, F.C., Eichelberger, L., Hall, J.L., DaCosta, E., The ionization of calcium, magnesium, and strontium citrates, J. Biol. Chem., 1934, 107, pp. 351-370.
14. a) Guldberg, C.M., Waage, P., Studies concerning affinity, C. M. Forhandlinger: Videnskabs-Selskabet i Christiana, 1864, p. 35; b) Guldberg, C.M., Waage, P., Experiments concerning chemical affinity, *Ostwald's Klassiker der Exacten Wissenschaften*, no. 104, Wilhelm Engleman, Leipzig, 1899, pp. 10-125.
15. a) Langmuir, I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, J. Am. Chem. Soc., 1916, 38(11), pp. 2221-2295; b) Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Soc., 1918, 40(9), 1361-1403.

16. Horváth, C., Melander, W., Molnar, I., Liquid chromatography of ionogenic substances with nonpolar stationary phase, *Anal. Chem.*, 1977, 49(1), pp. 142-154.
17. Janoš, P., Determination of stability constants of metal complexes from ion chromatographic measurements, *J. Chromatogr.*, 1993, 641(2), pp. 229-234.
18. Janoš, P., Broul, M., Ion-exchange separation of metal cations on a dodecylsulfate-coated C-18 column in the presence of complexing agents, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1992, 344(12), pp. 545-548.
19. Lin, F.H.-J., Horváth, C., Measurement of stability constants for complexes of divalent cations with tartaric acid by ion chromatography, *J. Chromatogr.*, 1992, 589(1-2), pp. 185-195.
20. Janoš, P., Retention models for the ion chromatographic separation of metals in the presence of complexing agents, *J. Chromatogr. A*, 1996, 737(2), pp. 129-138.
21. Janoš, P., Retention models in ion chromatography: the role of side equilibria in ion-exchange chromatography of inorganic cations and anions, *J. Chromatogr. A*, 1997, 789(1-2), pp. 3-19.
22. Janoš, P., Study of complex-forming equilibria between divalent metal cations and some inorganic anions using ion chromatography, *J. Chromatogr. A*, 1993, 657(2), pp. 435-439.
23. Janoš, P., Chromá, H., Kubáň, V., Ion-chromatographic separation of metal cations in the presence of  $\alpha$ -hydroxyisobutyric acid, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, 355(2), pp. 135-140.
24. Janoš, P., Ion-interaction chromatographic separation of metal cations in the presence of complexing agents, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1994, 350(10-11), pp. 646-648.
25. Havel, J., Janoš, P., Jandík, P., Capillary electrophoretic estimation of sulfate stability constants of metal ions and determination of alkali and alkaline earth metals in waters, *J. Chromatogr. A*, 1996, 745(1-2), pp. 127-134.
26. Havel, J., Janoš, P., Evaluation of capillary zone electrophoresis equilibrium data using the CELET program, *J. Chromatogr. A*, 1997, (786(2)), pp. 321-331.
27. Schubert, J., The use of ion exchangers of the determination of physical-chemical properties of substances, particularly radiotracers, in solution. I. Theoretical, *J. Phys. Chem.*, 1948, 52(2), 340-350.
28. Brusky, I., Šembera, J., Pačes, T., Modeling of long-term water rock interaction in the Bohemian Cretaceous Basin. *Proc. Earth Planet. Sci.*, 2013, 7, pp. 782-785.
29. Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.-G., Muntau, H., van Leeuwen, H.P., Lobinski, R., Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000), *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72(8), pp. 1435-1470.

30. Bacon, J.R., Davidson, C.M., Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst*, 2008, 133, pp. 25-46.
31. Janoš, P., Kuráň, P., Řídká, M., Stanovení Cr(III) a Cr(VI) metodou iontové chromatografie. *Chem.listy*, 2007, 101(5), pp. 406-410.
32. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, 1979, 51(7), pp. 844-851.
33. Janoš, P., Vávrová, J., Herzogová, L., Pilařová, V., Effect of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: A sequential extraction study, *Geoderma*, 2010, 159(3-4), 335-341.
34. Janoš P., Herzogová, L., Rejnek, J., Hodslavská, J., assessment of heavy metals leachability from metallo-organic sorbent - iron humate - with the aid of sequential extraction test, *Talanta*, 2004, 62(3), pp. 497-501.
35. Janoš, P., Sypecká, J., Mlčkovská, P., Kuráň, P., Pilařová, V., Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto untreated low-rank coal (oxihumolite), *Separ. Purif. Technol.*, 2007, 53(3), pp. 322-329.
36. Janoš, P., Hůla, V., Bradnová, P., Pilařová, V., Šedlbauer, J., Reduction and immobilization of hexavalent chromium with coal- and humate-based sorbents, *Chemosphere*, 2009, 75(6), pp. 732-738.
37. Liste, H.-H., Alexander, M., Butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil, *Chemosphere*, 2002, 46(7), pp. 1011-1017.
38. Stroud, J.L., Paton, G.I., Semple, K.T., Linking chemical extraction to microbial degradation of <sup>14</sup>C-hexadecane in soil, *Environ. Pollut.*, 2008, 156(2), pp. 474-481.
39. Zelles, L., Identification of single cultured micro-organisms based on their whole-community fatty acid profiles, using an extended extraction procedure, *Chemosphere*, 1999, 39(4), pp. 665-682.
40. Kuráň, P., Trögl, J., Nováková, J., Pilařová, V., Dáňová, P., Pavlorková, J., Kozler, J., Novák, F., Popelka, J., Biodegradation of spilled diesel fuel in agricultural soil: Effect of humates, zeolite, and bioaugmentation, *Sci. World J.*, 2014, Article ID 642427, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/642427>.
41. a) Matys Grygar T., Ploučnice zdánlivě idylická, *Vesmír*, 2013, 92(11), p. 302; b) Majerová L., Matys Grygar T., Elznicová J., Strnad L., The differentiation between point and diffuse industrial pollution of the floodplain of the Ploucnice River, Czech Republic, *Water Air Soil Pollut.* 2013, 224(9), Art. No.1688; c) Nováková T., Matys Grygar T., Elznicová J., Metodika hodnocení kontaminace nivních sedimentů, učební text FŽP UJEP, v tisku.

42. Louda P., Černík M., TU Liberec, HYDE PARK CIVILIZACE, televizní vystoupení v ČT, 19. 1. 2013.
43. Lopez-Serrano A., Muñoz Olivas R., Sanz Landaluze J., Camara C., Nanoparticles: a global vision. Characterization, separation and quantification methods. Potential environmental and health impact. *Anal. Meth.* 2014, 6, pp. 38-56.
44. Lin P.-C., Lin S., Wang P.C., Sridhar R. Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials. *Biotechnol. Adv.*, in print (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.11.006>.
45. Štengl V., Henych J., Janoš P., Stoichiometric degradation of warfare agents on nanostructured metal oxides - a review. Připraveno k publikaci.
46. Wei H., Wang E., Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): next-generation artificial enzymes. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42(14), pp. 6060-6093.



## **ABSTRAKT**

Environmentální analytická chemie je multidisciplinární vědní obor vyžadující nejen hluboké teoretické znalosti a praktické zkušenosti, ale především tvůrčí přístup a vědomí souvislostí – pak se stává účinným nástrojem ochrany životního prostředí. Autor poukazuje na typické úkoly environmentální chemie, na specifika vyplývající ze složitého a proměnlivého charakteru zkoumaných systémů, i na nové výzvy, které s sebou přináší vývoj nových technologií a materiálů (bio- či nanotechnologií, nanomateriálů).

## **ABSTRACT**

Environmental analytical chemistry is a multidisciplinary science that requires not only a deep theoretical knowledge and practical experience, but also creativity and awareness of the context; then it becomes an effective tool for environmental protection. The author points out typical tasks of environmental chemistry, its specific characteristics resulting from a complex and variable nature of the systems studied, and the new challenges posed by the development of new technologies and materials (bio- and nanotechnologies, nanomaterials).