



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

VÝVOJ INOVATIVNÍ PREKONCENTRAČNÍ METODY AGAR-PXRF PRO MOBILNÍ ANALÝZU RIZIKOVÝCH PRVKŮ V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

DEVELOPMENT OF AN INNOVATIVE AGAR-PXRF PRECONCENTRATION METHOD FOR MOBILE
ANALYSIS OF RISK ELEMENTS IN THE ENVIRONMENT

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Jiří Sýkora

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

BRNO 2025

ABSTRAKT

Tato dizertační práce je zaměřena na studium prekoncentračních metod a jejich využití při hodnocení zátěže životního prostředí rizikovými prvky, jakými jsou arsen, kadmium, měď, nikl, olovo, zinek a chrom. Tyto kovy se běžně vyskytují v půdách (jsou součástí rud a minerálů) avšak vlivem antropogenní činnosti člověka jejich koncentrace v životním prostředí neustále narůstají. I když jejich koncentrace v životním prostředí mají rostoucí tendenci, stále se jedná o stopové koncentrace, která je často obtížné detekovat. Z toho důvodu, pokud není k dispozici dostatečně citlivá instrumentální technika, je zapotřebí před vlastní analýzou provést prekoncentraci, díky které dojde k zakoncentrování těchto analytů na měřitelnou koncentrační hladinu.

Nejčastější používané prekoncentrační techniky pro stanovení těchto potenciálně toxických elementů (PTE) jsou koprecipitace, extrakce na pevnou fázi (SPE), extrakce kapalina-kapalina (LLE) nebo cloud point extrakce (CPE).

V praktické části mé dizertační práce se zabývám vývojem a optimalizací prekoncentrační techniky, která využívá přírodní polysacharid agar jako prekoncentrační medium. Po zachycení vybraných rizikových prvků v agaru je provedeno stanovení pomocí přenosného rentgenofluorescenčního analyzátoru (pXRF). Byla studována výtěžnost prekoncentrace v závislosti na množství použitého agarového prášku a vliv pH na prekoncentrační faktor jednotlivých prvků. Byly experimentálně stanoveny hodnoty prekoncentračních faktorů pro každý prvek. Dále byly studovány vzájemné rušivé vlivy mezi prvky a možnost použitelnosti této techniky pro pevné vzorky, které byly podrobeny rozkladu pomocí anorganických kyselin.

Nově vyvinutá a optimalizovaná technika, která je dále označovaná jako agar-pXRF byla následně verifikována na několika úrovních. Nejprve na certifikovaný referenční materiál, následně byla verifikována pro použití v mobilní chemické laboratoři Hasičského záchranného sboru České republiky, a nakonec byla metoda použita k analýze reálných vzorků z požárů bateriových uložišť energie z domácích fotovoltaických elektráren.

Hlavní výhodou této nově vyvinuté metodiky je její praktické využití při terénních analýzách při řešení havarijních událostí, kdy právě rychlost získaných výsledků hraje klíčovou roli při identifikaci zdrojů znečištění a řízení krizových situací. Na základě získaných informací lze poměrně rychle navrhnout účinná opatření a minimalizovat tak negativní vlivy na složky životního prostředí.

KLÍČOVÁ SLOVA

Prekoncentrace, rizikové prvky, pXRF, agar, terénní analýza.

ABSTRACT

The topic of this dissertation is development of preconcentration methods and their application in the assessment of environmental burden of hazardous elements such as arsenic, cadmium, copper, nickel, lead, zinc and chromium. These metals occur naturally in soils (they are part of ores and minerals) but due to anthropogenic human activities their concentrations in the environment are constantly increasing. Although their concentrations in the environment are increasing, they are still in trace amounts that are often below the detection limit of commonly applied instrumentation. For this reason, unless sufficiently sensitive analytics is available, pre-analysis preconcentration is necessary to achieve a detectable concentration.

The most commonly used preconcentration techniques for the determination of these potentially toxic elements (PTE) are coprecipitation, solid phase extraction (SPE), liquid-liquid extraction (LLE) or cloud point extraction (CPE).

The practical part of my dissertation, is focused on the development and optimization of a preconcentration technique that uses natural polysaccharide agar as a preconcentration medium. After risk elements are trapped in the agar, the determination is performed using a portable X-ray fluorescence analyser (pXRF). The yield of preconcentration as a function of the amount of agar powder used and the effect of pH on the preconcentration factor of each element were studied. The values of preconcentration factors for each element were experimentally determined. Furthermore, the mutual interference effects between elements and the applicability of this technique to solid samples subjected to digestion with inorganic acids were studied.

Newly developed and optimized technique, which is hereafter referred to as "agar-pXRF", was subsequently verified at several levels. Firstly, on certified reference material, then verified for mobile use in the mobile chemical laboratory of the Fire Rescue Service of the Czech Republic, and finally the method has been applied to the analysis of real samples from a fire of battery energy storage from domestic photovoltaic power plants.

The main advantage of this newly developed methodology is its practical application in field analyses during emergency response, where the speed of the results obtained is a key factor in the identification of pollution sources and crisis situations. On the basis of the information obtained, effective measures can be designed relatively quickly and minimise negative impacts on environmental components.

KEYWORDS

Preconcentration, risk elements, pXRF, agar, field analysis.

OBSAH

1	Úvod	5
2	Teoretická část	7
3	Typy prekoncentračních metod	8
3.1	Cloud point extraction (CPE).....	8
3.2	Koprecipitace	8
3.3	Solid phase extraction (SPE)	9
3.4	Extrakce kapalina-kapalina (LLE).....	10
4	Metody stanovení	10
4.1	XRF spektrometrie.....	11
4.1.1	Vlnově disperzní rentgenofluorescenční analyzátor (WDXRF).....	11
4.1.2	Energiově disperzní rentgenofluorescenční analyzátor (EDXRF).....	12
5	Terénní analýza	13
6	Experimentální část	13
6.1	Přenosný rentgenofluorescenční analyzátor	13
6.2	Optimalizace prekoncentrační techniky.....	14
6.2.1	Optimalizace a verifikace přístroje	14
6.2.2	Pracovní postup prekoncentrace	15
6.2.3	Výběr vhodné XRF kyvety	15
6.2.4	Výběr teploty zahřívání.....	15
6.2.5	Výběr teploty sušení	16
6.2.6	Výtěžnost rizikových kovů v závislosti na množství použitého agaru	16
6.2.7	Vliv pH na hodnotu prekoncentračního faktoru	16
6.2.8	Stanovení prekoncentračních faktorů.....	16
6.2.9	Vzájemné interference	16
6.2.10	Rozklad pevných vzorků (půd, či kalů)	16
6.3	Verifikace metodiky.....	17
6.4	Verifikace metodiky v terénu.....	17
6.5	Analýza reálných vzorků	17
7	Výsledky a diskuze	18
7.1	Optimalizace a verifikace přístroje	18
7.2	Výběr vhodné XRF kyvety	20
7.3	Výběr teploty zahřívání.....	20
7.4	Výběr teploty sušení	20
7.5	Výtěžnost rizikových kovů v závislosti na množství použitého agaru	20
7.6	Vliv pH na hodnotu prekoncentračního faktoru	21
7.7	Stanovení prekoncentračních faktorů	22
7.8	Vzájemné interference	23
7.9	Rozklad pevných vzorků (půd, či kalů)	23
7.10	Verifikace metody.....	24
7.11	Verifikace metody v terénu.....	24
7.12	Analýza reálných vzorků	26
8	Závěr	28
9	Literatura	31
10	Přílohy	40

1 ÚVOD

Tato práce se zaměřuje na stanovení rizikových kovů a metaloidů jakými jsou arsen, kadmium, chrom, měď, nikl, olovo a zinek při mimořádných událostech *ex situ*. Tyto rizikové kovy se vlivem těžby a antropogenních aktivit dostaly do životního prostředí v koncentracích, ve kterých se dříve přirozeně nevyskytovaly. To je dáno tím, že tyto rizikové kovy nejsou biologicky odbouratelné a zároveň mají velkou tendenci se kumulovat nejen na různých úrovních potravního řetězce, ale i v různých složkách životního prostředí. Další rizikovým faktorem je vliv těchto kovů již při nízkých koncentracích na zdraví živých organismů, neboť prokazatelně vykazují teratogenní, mutagenní a karcinogenní vlastnosti. Proto bývají tyto kovy často souhrnně označovány jako potenciálně toxické prvky (PTE, z anglického názvu Potentially Toxic Elements).

Tyto prvky se v různých matricích životního prostředí vyskytují v rozdílných koncentracích, nicméně se téměř vždy pohybují na úrovni stopových koncentrací. Právě tyto stopové koncentrace na úrovni $\mu\text{g/l}$ nebo $\mu\text{g/kg}$ bývá problém rychle a efektivně stanovit pomocí dostupných analytických přístrojů. Z toho důvodu se velmi často využívá různých prekoncentračních postupů, které účinně zakoncentrují požadované analyty a ty jsou následně stanoveny analytickými přístroji. Mezi nejčastěji používané prekoncentrační postupy výše uvedených prvků, které jsou studovány v této práci, jsou cloud point extraction (CPE), která využívá povrchově aktivní látku ve spojení s chelatačním činidlem k zachycení PTE v kapalných roztocích s jejich následným odseparováním a stanovením. Koprecipitace využívá spolusrážení iontů kovů s koprecipitačním činidlem za vzniku sraženiny, která se po následném rozpuštění ve vhodném rozpouštědle analyzuje. Obdobným způsobem probíhá také extrakce kapalina-kapalina, která využívá dvou navzájem nemísitelných kapalin (vodné a organické fáze). Zde dochází k vyextrahování iontů z vodné fáze do organické fáze, která je následně oddělena od původního roztoku například pomocí injekční stříkačky nebo změnou skupenství organické fáze. Pravděpodobně jednou z nejrozšířenějších a nejrozmanitějších prekoncentračních technik je extrakce do pevné fáze (SPE). Tato technika spočívá v zachycení iontů rizikových prvků do struktury pevné fáze, ze které může být vylučována nebo stanovena přímo v ní. To vedlo k velkému množství modifikací této techniky a také bylo zkoumáno velké množství sorpčních materiálů. V této práci je studováno využití agaru, jakožto přírodního polysacharidu, k zachycení a prekoncentraci rizikových kovů.

Mezi metodami stanovení dominuje hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), následují metody atomové absorpční spektrometrie (AAS) nebo rentgenofluorescenční spektrometrie (XRF). Právě poslední uvedené technice je v této práci věnována větší pozornost, neboť tato nedestruktivní prvková detekční technika byla použita ke stanovení rizikových kovů. Při vývoji prekoncentrační techniky bylo využito toho, že agar, jakožto polysacharid, obsahuje uhlík, vodík a kyslík. Tyto prvky v rentgenofluorescenční analýze nejsou detekovatelné, neboť použitý přístroj měří prvky od hořčíku po plutonium. Díky tomu se dá zanedbat vliv matrice agaru na vlastní stanovení rizikových prvků. Další výhodou agaru je fakt, že tento přírodní sorpční materiál je použitelný v celém rozsahu pH oproti jiným polysacharidům, jakými může být celulóza nebo chitosan. Navíc tyto přírodní polysacharidy musí být častokrát před použitím různě modifikovány, aby dosáhly lepších sorpčních vlastností.

V experimentální části je popsána optimalizace metody, která využívá agar jako prekoncentrační medium ve spojení s mobilním energiově disperzním rentgenofluorescenčním analyzátozem (pXRF). Je zde popsána nejen optimalizace pracovního postupu (výběr měřící kvety, teplot, vliv pH, stanovení prekoncentračních faktorů atd.), ale i optimalizace měření na mobilním detekčním přístroji. Výsledná optimalizovaná metoda „agar-pXRF“ byla následně ověřena na několika úrovních. Verifikace pomocí referenčního materiálu, ověření použitelnosti

vyvinuté prekoncentrační techniky v podmínkách mobilní chemické laboratoře Hasičského záchranného sboru (HZS) České republiky na laboratorních okružních vzorcích s následným porovnáním získaných výsledků v terénních podmínkách s laboratorní metodou plamenové atomové absorpční spektrometrie (FAAS).

Na závěr byla tato nově vyvinutá metodika „agar-pXRF“ prakticky použita při analýzách reálných vzorků odpadní hasební vody ze zásahové činnosti chemické laboratoře HZS, které byly odebrány při požárech bateriových uložišť domácích fotovoltaických elektráren. I když k požárům těchto systémů nedochází často, jak ukazují stanovené koncentrace, může se jednat o další antropogenní zdroj rizikových kovů, které se mohou tímto způsobem dostat do životního prostředí. Rychlá identifikace a charakterizace zdroje znečištění je pak hlavním faktorem při minimalizaci dopadů havarijních událostí na složky životního prostředí.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Tato práce se zabývá rizikovými kovy a metaloidy jakými jsou arsen, kadmium, chrom, měď, nikl, olovo a zinek. V odborné literatuře bývají tyto kovy označovány zkratkou PTE, která vychází z anglického „potentially toxic elements“ a odráží jejich rizikovost [1]. Těžbou nerostných zdrojů s obsahem těchto kovů, jejich sloučenin a antropogenní činností se tyto prvky dostávají do životního prostředí, ve kterém se hromadí. Protože tyto PTE nejsou biologicky odbouratelné, dochází k jejich kumulaci a následnému vstupu do potravního řetězce [2; 3; 4].

Kadmium, nikl, olovo a arsen mají tendenci se bioakumulovat [5; 6; 7; 8]. Kadmium může být velmi toxické i při nízkých koncentracích [5; 7]. Arzen a nikl mohou být zodpovědné za rakovinu plic a dermatologické problémy [5; 6; 9]. Vystavení vyšším koncentracím olova a arsenu může zvýšit riziko kardiovaskulárních onemocnění [6; 7; 10]. Chrom ve formě šestimocného chromu je karcinogenní, genotoxický a mutagenní [5; 11]. Měď způsobuje žaludeční křeče a nevolnost. Vyšší koncentrace mohou způsobit zvracení nebo průjem [12]. Zinek je základní mikroživina, ale nadměrný příjem zinku ovlivňuje metabolismus železa, což vede k anémii z nedostatku železa v lidském organismu [13].

Koncentrace těchto kovů ohrožuje zemědělské půdy, jak lze vidět v Tab. 1, kde jsou vybrané studie zaměřené na kontaminace jednotlivými kovy v půdách v různých státech a lokalitách [2; 3; 4]. Kromě toho jsou v Tab. 1 uvedeny i národní průměry (NP) vybraných států.

Tab. 1: koncentrace PTE v půdách

stát	lokalita	As [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Zn [mg/kg]	Cd [mg/kg]	detekce	zdroje
Čína	Xiangfen	20	54	43	35	41	102	0,34		[14]
	Wulian	-	56	22	24	32	73	0,13		[15]
	Shunyi	8	-	22	22	20	70	0,14		[16]
	Tanggu	11	45	33	33	48	136	0,18	ICP-MS	[17]
	Peking	-	60	34	26	40	90	0,19		[18]
	Šanghaj	-	108	59	31	71	301	0,52		[19]
	Kanton	-	-	63	26	109	-	0,50		[20]
Rakousko	Vídeň	8,1	36	39,5	28	64	141	0,5	ICP-MS	[21]
Indie	NP	99,1	4,6	7,34	5,62	3,1	5,1	144,48	AAS	[22]
Austrálie	NP	1,6	24	11	10	7	26	0,04		
Tanzánie	NP	1,9	28	17	17	12	47	0,17	ICP-MS	[23]
Nový Zeland	NP	3,7	13	11	8	11	47	0,06		
Česká republika	Ostrava	-	4,3	10,8	-	28	-	0,98	F-AAS	[24]

Sledované kovy lze nalézt i ve vodních tocích, jak lze vidět v Tab. 2, kde jsou vybrané studie zaměřené na kontaminaci rizikovými kovy ve vodních mediích v různých oblastech světa.

Tab. 2: koncentrace PTE ve vodách

stát	lokality	As [µg/l]	Cr [µg/l]	Cu [µg/l]	Ni [µg/l]	Pb [µg/l]	Zn [µg/l]	Cd [µg/l]	detekce	zdroje
Nigerie	řeka Ojo	30	80	130	50	50	160	140		
	řeka Badagry	10	50	100	80	50	110	360	AAS	[25]
	řeka Gbaji	1	1	10	1	1	50	40		
Německo	přehrada Aar	21,80	1,83	4,46	2,20	0,93	69,25	0,03		
	přehrada Driedorf	0,97	1,69	8,23	5,23	1,90	1 105,5	0,04	ICP-MS	[26]
	přehrada Klingenberg	15,80	2,27	10,44	41,97	10,98	1 157,2	59,06		
Etiopie	jezero Abaya	-	22	28	-	673	18	245	F-AAS	[12]
Čína	řeka Changjiang	-	-	4,53	1,44	15,03	13,67	1,21	ICP-MS	[27]
Irán	řeka Shahrood	-	-	21,1	45,1	10,2	19,2	2,9	F-AAS	[28]
	řeka Derka	-	-	18,9	34,2	10,3	20,5	3,3		

3 TYPY PREKONCENTRAČNÍCH METOD

Jak vyplývá z tabulek uvedených výše, koncentrace sledovaných kovů se v různých matricích liší avšak jejich koncentrace se mnohdy pohybuje na úrovni stopových koncentrací. Z toho důvodu, aby se tyto koncentrace daly úspěšně stanovit, je zapotřebí provést před samotnou detekcí nejprve účinnou prekoncentraci. Nejčastější prekoncentrační techniky, které se využívají pro stanovení sledovaných kovů jsou cloud point extrakce (CPE), koprecipitace, extrakce do pevné fáze (SPE) nebo extrakce kapalina-kapalina (LLE).

3.1 Cloud point extraction (CPE)

Cloud point extraction je založena na tom, že se do vodného vzorku přidá chelatační činidlo, v dalším bodě se přidá povrchově aktivní látka a roztok se zahřívá, aby bylo dosaženo teploty bodu zákalu. V této fázi dochází k zachycení iontu kovu do struktury micel pomocí komplexních vazeb. Následně proběhne centrifugace vzorku, kdy se zachycené ionty v micelách hromadí na dně zkumavky. Tato fáze se následně vyseparuje z roztoku a před analýzou dojde ke zředění vhodným rozpouštědlem, aby došlo ke snížení viskozity [29].

3.2 Koprecipitace

Koprecipitace neboli spolusrážení, je jedna z dalších technik využívaných při prekoncentraci iontů těžkých kovů. Hlavním požadavkem na tuto techniku je, aby se dalo koprecipitační činidlo snadno oddělit od roztoku matrice. To může být provedené pomocí odstředění, filtrování, či promytí sraženiny. Navíc je žádoucí, aby koprecipitačním činidlem byla analyticky čistá a snadno dostupná látka. Výhodou této techniky je její rychlost, jednoduchost a skutečnost, že ionty analytu mohou být koncentrovány a zároveň odděleny od matrice. Jak organické, tak anorganické látky bývají použity jako účinná koprecipitační činidla pro analýzu stopových množství prvků. Další výhodou této techniky je nízká spotřeba organických rozpouštědel a vysoké hodnoty prekoncentračních faktorů [30; 31; 32].

Termín koprecipitace bez nosného prvku (CEFC), z anglického „carrier element-free coprecipitation“ označuje novější provedení koprecipitační techniky, která byla vyvinuta bez nutnosti použití nosného prvku. Díky tomu nedochází k adsorpci prvku z koprecipitačního činidla, což úspěšně eliminuje vzájemné interference se stanoveným prvkem a nenavyšuje pozadí nosného prvku při analýze. Postupy CEFC mají podstatný vliv na separaci a prekoncentraci kovových iontů a odpovídají principům „zelené chemie“ [32; 33; 34; 35].

3.3 Solid phase extraction (SPE)

Extrakce do pevné fáze je konvenční metodou, která je založena na mechanismu selektivní adsorpce, která může rychle a efektivně adsorbovat a desorbovat vybrané ionty z vodné fáze [36]. Sorpční materiál pevné fáze hraje v procesu extrakce klíčovou roli, protože určuje účinnost extrakce, její rychlost a selektivitu. Se vznikem různých nových nanomateriálů jako jsou oxid titaničitý, oxid hlinitý, magnetické oxidy železa, uhlíkaté nanomateriály (jako jsou fullereny, uhlíkové nanotrubičky, grafen nebo oxidy grafenu) [37], kov-organické komplexy nebo hybridy nanomateriálů jsou v dnešní době velmi populární, a proto jsou často zkoumány v rámci různých výzkumů. Principiálně technika SPE zahrnuje distribuci rozpuštěných látek mezi kapalnou (matrice vzorku nebo rozpouštědlo s analyty) a pevnou fází (sorbent) [29]. Základním předpokladem pro úspěšnou extrakci je kontakt kapalného vzorku s adsorbentem, který je schopný zadržet požadovaný kov [30; 31].

Technika extrakce do pevné fáze se dá rozdělit na dvě části. První případ je, že zachycený analyt v pevné fázi se z této fáze uvolní pomocí elučního činidla a následně je analyzován v kapalně fázi pomocí technik typu AAS, ICP nebo XRF. Druhý případ vychází z předpokladu, že k eluci z pevné fáze nedochází a vzorek je po provedení separační a prekoncentrační techniky extrakce do pevné fáze vysušen a následně analyzován nejčastěji pomocí technik XRF [38].

3.3.1 Přírodní sorbenty

Přírodní sorbenty jsou dnes velmi populární materiály, sloužící k zachytávání těžkých kovů při extrakci do pevné fáze. Mezi nejvíce používané přírodní sorbenty se řadí celulóza a chitosan.

3.3.1.1 Celulóza

Celulóza je považována za jeden z nejrozšířenějších polymerů v přírodě, protože tvoří hlavní složku rostlinných vláken, která dodávají rostlinám tuhost, a právě proto bývá primárně extrahována ze zemědělské slámy [39]. Jedná se o přírodní lineární polysacharid s dlouhými řetězci, které se skládají z jednotek β -D-glukopyranózy spojených β -1,4-glykosidickými vazbami [40]. Velmi populární je zejména z důvodu snadné dostupnosti, netoxický vlastnostem a dobré biologické rozložitelnosti. Jelikož má celulóza vysokou hustotu hydroxylových funkčních skupin je vhodná pro vazbu s těžkými kovy [41]. Nevýhodou celulózy je její nízká adsorpční kapacita a problémy se selektivitou. Právě z toho důvodu je nezbytné chemicky nebo fyzikálně celulózu modifikovat, aby došlo ke zvýšení její adsorpční kapacity a selektivity sorpce [42; 43; 44].

3.3.1.2 Chitosan

Chitosan je přírodní polysacharid, který vzniká deacetylací chitinu. Jedná se o druhý nejrozšířenější biopolymer, který je v přírodě běžně dostupný. Získává se hlavně z hmyzu a schránek mořských korýšů [45]. Chitosan se skládá z různého počtu (β 1 \rightarrow 4) spojených 2-amino-2-deoxy-D-glukózy a N-acetyl-2-amino-2-deoxy-D-glukózy [46] a obsahuje -NH₂ a -OH funkční skupiny. Ty fungují jako aktivní místa pro adsorpci iontů kovů [45]. Díky tomu má chitosan vysoký potenciál jako adsorbent, avšak nelze jej použít pro přímou sorpci. Jelikož má nízkou mechanickou pevnost a rozpouští se v roztocích s pH nižším než 4 je zapotřebí tento polysacharid modifikovat tak, aby byl vhodný pro adsorpci [47]. Aby bylo dosaženo lepších

adsorpčních vlastností bývá používán ve formě hydrogelu [48], nanočástic [49] nebo nanovláken [50].

3.3.1.3 Agar

Agar je extrahován z červených mořských řas třídy *Rhodophyceae* a je rozpustný ve vodě. Skládá se především ze dvou polysacharidů. Z agarózy, která se skládá z jednotek 3,6-dihydro-1-galaktopyranózy a D-galaktózy a agaropektinu, která se skládá z jednotek L-galaktózy a D-galaktózy [51; 52]. Agar tvoří s vodou stabilní gely již při nízkých koncentracích – řádově již od desetin procent [53]. Takže už i malé množství agaru může účinně zachytit rizikové kovy do gelové struktury agaru. Kolektiv kolem Paymana Hashemiho využíval chelatační absorbenty na bázi agarózy pro prekoncentraci chromu z vody. Ve své práci zjistili, že díky agaróze obsažené v agaru získává agar širokou chemickou odolnost v celém rozsahu pH [54]. Proto také agar našel široké uplatnění. Běžně se využívá jako živné agarové medium [55]. Ve farmakologii se využívá ke zpomalení uvolňování léčiva z léčivého přípravku [56; 57]. V medicíně by mohly hybridní hydrogely na bázi agaru pomoci při rychlejších hojení ran [58].

V této práci je agar využit jako prekoncentrační medium pro těžké kovy bez modifikace, aby bylo dosaženo výborných výsledků na rozdíl od celulózy a chitosanu, které bývají modifikovány. Inovativnost agaru, jakožto přírodního absorbentu pro zachycení kovů, dokládá i fakt, že v období 2010–2024 bylo publikováno toto využití jen v šesti vědeckých pracích [59].

3.4 Extrakce kapalina-kapalina (LLE)

Extrakce rozpouštědly byla jednou z nejrozšířenějších metod pro stanovování stopových množství prvků. Její principy byly podrobně studovány a její aplikační portfolio je velké. Jedná se o poměrně jednoduchou, pohodlnou a široce použitelnou metodu. Principiálně dochází k rozdělení prvku mezi dvě navzájem nemísitelné kapalně fáze (nejčastěji organická a vodná fáze). Extrakční činidlo při styku s roztokem vzorku vytvoří nespočetné množství nekonečně malých kapiček. Tyto kapičky zvětšují kontaktní plochu mezi extrakčním rozpouštědlem a analytem [29]. Ionty analytu přecházejí z vodné fáze do organické fáze. Vyextrahovaný iont analytu může být měřen přímo v organickém extraktu nebo po zpětné extrakci do vodné fáze, která bývá obvykle okyselená. Prekoncentrační a separační postupy s rozpouštědly obecně vedou k velkému prekoncentračnímu faktoru z důvodu velmi rozdílných objemů vodné fáze (vzorku) a organické fáze (extrakční činidlo). Tato technika bývá obvykle časově náročnější a vzniká tak potencionálně toxický odpad z použitých rozpouštědel [30; 31].

4 METODY STANOVENÍ

Na prvním místě v současných environmentálních výzkumech je technika hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) a to jistě kvůli své multielementární a izotopové detekční schopnosti a velmi nízkým detekčním limitům. Rentgenofluorescenční spektrometrie (XRF) je analytická atomová technika pro rychlou kvantitativní a kvalitativní chemickou analýzu vzorků životního prostředí s širokým elementárním rozsahem od hořčíku až po uran. Jedná se o nedestruktivní a víceprvkové stanovení s citlivostí až 10^{-8} g. Právě víceprvkový charakter, přijatelná rychlost, hospodárnost, snadná manipulace, mobilita a možnost přímé analýzy pevných vzorků bez nutnosti předchozího rozkladu může za nárůst popularity této techniky při environmentálním monitorování různých matric. V posledních letech navíc zaznamenává použití rentgenofluorescenční spektrometrie, jakožto široce rozšířené analytické techniky, pozoruhodný nárůst. Počet vědeckých prací publikovaných v indexovaných časopisech pomocí klíčových slov „XRF“ a „environment“ prostřednictvím platformy Scopus vzrostl z přibližně padesáti ročně na přibližně tři stá ročně v roce 2024. Za zmínku určitě stojí i fakt, že technika XRF je ve zmíněném období druhou nejčastěji používanou technikou (27 %) pro analýzu nebo monitoring životního prostředí. Na třetím místě

se nachází technika optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) [59; 60].

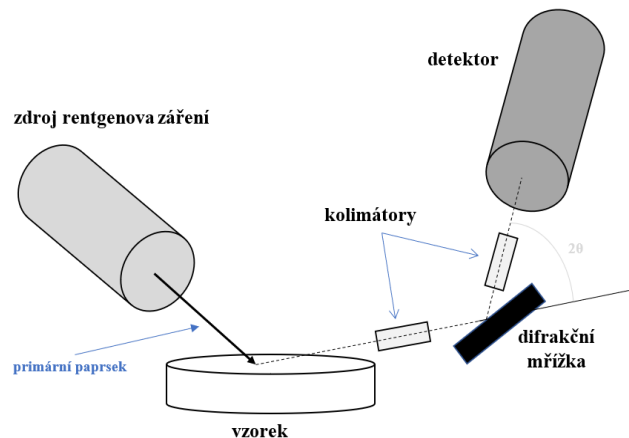
4.1 XRF spektrometrie

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF) je již dobře zavedená analytická atomová technika pro kvalitativní a kvantitativní chemickou analýzu různých kapalných a pevných matric vzorků z životního prostředí [60; 61]. S rozvojem lehkých a odolných přenosných rentgenofluorescenčních spektrometrů (pXRF) v posledních letech expandovalo jejich využití pro environmentální, geologické a archeologické terénní výzkumy [62; 63; 64]. Důležité je zmínit fakt, že metoda pXRF je primárně určena na měření pevných matric a pro tyto účely mají tyto instrumenty od výrobců přednastaveny kalibrace. Při použití těchto přístrojů na měření kapalných matric je tento fakt zapotřebí zohlednit, neboť tyto přednastavené lineární kalibrace výrobců nemusí být vždy vhodné pro danou aplikaci. Jak ve své práci upozornil Da Silva, některé výzkumné práce používají pro měření kapalných matric přednastavené kalibrace výrobců pro pevné matrice. Ve své práci zmiňuje, že svou vlastní rekalibrací pXRF na danou matici se dá dosáhnout několikanásobně lepších hodnot LOD a LOQ [65].

Základním principem XRF techniky je použití excitačního záření (obvykle rentgenova záření) k vyvolání ionizace ve vnitřních obalech atomů přítomných ve vzorku v důsledku fotoelektrické absorpce. Energie nebo vlnové délky emitovaného rentgenova záření se pak používají k nedestructivní identifikaci prvků přítomných ve vzorku [61; 66; 67]. Obvykle jsou XRF spektrometry rozděleny do dvou hlavních kategorií v závislosti na typu detekce rentgenova záření. První z nich je vlnově disperzní rentgenofluorescenční spektrometrie (WDXRF) a druhou kategorií je energiově disperzní rentgenofluorescenční spektrometrie (EDXRF).

4.1.1 Vlnově disperzní rentgenofluorescenční analyzátor (WDXRF)

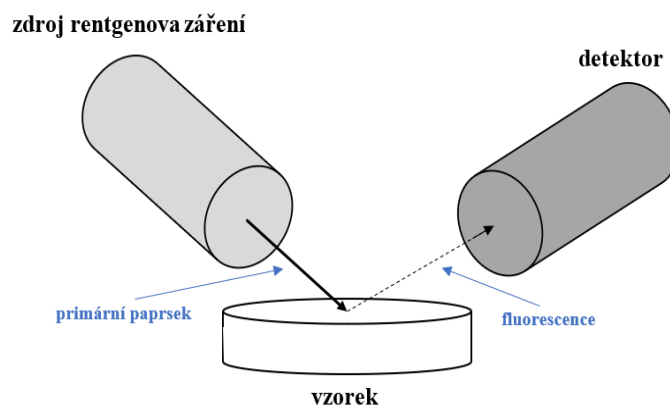
Vlnově disperzní rentgenofluorescenční analyzátor využívá difrakci pomocí disperzního systému k oddělení charakteristických vlnových délek emitovaných ze vzorku. Geometrické uspořádání přístroje WDXRF je znázorněno na Obr. 1. Jak je znázorněno, zdroj rentgenového záření (výhradně rentgenky) ozařuje vzorek a část charakteristického fluorescenčního záření ze vzorku prochází přes kolimátor na povrch difrakčního zařízení (např. krystal nebo multivrstvené krystaly), kde jsou jednotlivé vlnové délky difraktovány na detektor podle Braggova zákona [61]. Krystal musí splňovat dvě podmínky. Musí mít velkou rozlišovací schopnost a zároveň velkou reflexní mohutnost. V rentgenospektrální analýze je spektrální rozsah poměrně velký, to má za následek to, že jeden krystal nemůže splňovat Braggův zákon pro celý rozsah vlnových délek, a proto se používá několik rozdílných krystalů. Pro těžké až středně-těžké prvky, které mají krátkou vlnovou délku, se používají krystaly z LiF, InSb, Ge nebo NaCl. Pro delší vlnové délky se používají tzv. pseudokrystaly, které jsou ze solí organických kyselin (např. EDDT – ethylendiamin ditartarát, PET – pentaeritritol atd.) [66]. Pomocí difrakčního zařízení s vysokým rozlišením lze detekovat fotony odpovídající charakteristickým čarám s blízkými energiemi, aniž by docházelo k vzájemným rušením, což zajišťuje vysokou specifitu analýzy [61]. Výsledné spektrum je vykresleno v počítačovém programu, kde je zapotřebí vyhodnotit polohy spektrálních čar [66].



Obr. 1: uspořádání ve WDXRF [dle 61]

4.1.2 Energiově disperzní rentgenofluorescenční analyzátor (EDXRF)

U energiově disperzních spektrometrů, na rozdíl od vlnově disperzních spektrometrů, funkci difrakčního zařízení (krystalu) přejímá detektor, jak lze vidět na Obr. 2. Na detektor dopadají fotony vybuzeného charakteristického záření současně a pro jejich rozlišení se využívá proporcionálních vlastností detektoru. Dobré rozlišovací schopnosti předurčuje pro tento typ přístroje Si (Li) detektor a SSD křemíkové driftový detektor. Na detektoru vznikají napěťové impulsy, jejichž velikost je přímo úměrná energii dopadajících fotonů. Fotony jsou zesíleny v předzesilovači a zesilovači a následně zpracovány multikanálovým analyzátozem (MCA), díky čemuž se polychromatické impulsy třídí podle jejich velikosti do jednotlivých kanálů. V jednotlivých kanálech je zaznamenána četnost impulsů. Vyneseme-li četnost impulsů v závislosti na jednotlivých kanálech, vznikne nám energetické spektrum. Poloha kanálu definuje vlnovou délku (energii fotonu) a četnost impulsů intenzitu záření o dané energii. Díky tomu je velkou výhodou EDXRF, že vždy získáme kompletní rentgenofluorescenční spektrum [66; 67]. V praxi ovšem existuje omezení maximální četnosti impulsů, které polovodičový detektor zvládne. Proto se mezi zdroj rentgenova záření a vzorek obvykle umísťují modifikátory zdroje, jakými bývají filtry. Tyto filtry zmenšují kontinuum rentgenového záření a tím se zabrání nasycení detektoru [61]. Tyto typy přístrojů mohou být buzeny buď rentgenkou, nebo radionuklidy. Přístroje s rentgenkou jsou konstruovány jako vakuové spektrometry, avšak je-li zdroj i detektor umístěn v těsné blízkosti vzorku není vakuum zapotřebí. V případě přístrojů používajících jako budící zdroj radionuklidy, není zapotřebí vakuum. Detektor i radionuklidový zdroj jsou umístěny velmi blízko analyzovaného vzorku, a proto jsou ztráty minimální i bez vakua [66; 67].



Obr. 2: uspořádání v EDXRF [dle 61]

5 TERÉNNÍ ANALÝZA

Jednotky Hasičského záchranného sboru České republiky (HZS ČR) zasahují dennodenně u velkého spektra mimořádných událostí. Mezi tyto mimořádné události se řadí i události, při kterých může dojít k úniku rizikových kovů do životního prostředí. Pro tyto typy událostí disponuje Hasičský záchranný sbor ČR chemickými laboratořemi, jejichž příslušníci tvoří výjezdové skupiny. Tyto výjezdové skupiny mohou být využity v místě mimořádné události kdekoliv na území České republiky [68; 69]. Pro tyto potřeby chemické laboratoře HZS ČR disponují výjezdovou mobilní chemickou laboratoří, která je rozdělena do dvou částí. Jedna část zahrnuje technické prostředky a druhá část je tvořena mobilní laboratoří, ve které se na místě události dají provádět jednoduché laboratorní úkony. Pro tyto úkony je do laboratorní části dodávána elektrická energie buď z autobaterií ve vozidle, nebo pomocí elektrocentrály, která je součástí technických prostředků ve voze. Výjezdové skupiny chemických laboratoří jsou v případě mimořádných událostí schopny na místě nejen odebrat vzorky ze všech typů matric, ale je i vhodným způsobem uchovávat (autochladničky) nebo rovnou analyzovat na místě. Právě toho lze využít při únicích rizikových kovů, za předpokladu, že bude vyvinuta vhodná, dostatečně citlivá prekoncentrační technika, která bude použitelná v prostorech mobilní chemické laboratoře s běžným vybavením této laboratoře, jakým je energiovedisperzní rentgenofluorescenční analyzátor. Právě toto bylo jeden z hlavních cílů této práce – vytvořit prekoncentrační techniku, která by podala v místě mimořádné události rychlé, dostatečně spolehlivé výsledky k posouzení rizika již během mimořádné události samotné.

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část dizertační práce je zaměřena na vývoj a optimalizaci jak použitého rentgenofluorescenčního analyzátoru, tak vyvíjené prekoncentrační techniky. Po optimalizaci je metoda verifikována na několika úrovních a aplikována na reálné vzorky odpadních vod po požárech bateriových uložišť domácích fotovoltaických elektráren.

6.1 Přenosný rentgenofluorescenční analyzátor

Pro optimalizaci vyvinuté prekoncentrační metody a stanovení kadmia, arsenu, zinku, mědi, niklu, chromu a olova v reálných vzorcích byl použit přenosný energiově disperzní rentgenofluorescenční analyzátor Delta Professional X (Obr. 3).



Obr. 3: přenosný rentgenofluorescenční analyzátor (pXRF) Delta Professional X

Toto přenosné zařízení používá jako zdroj rentgenova záření Rh výbojku o výkonu 4 W a díky své geometrii přístroj nepotřebuje vakuum. Analyzátor je vybavený křemíkovým driftovým detektorem SSD s rozlišením 150 ± 5 eV s integrovanou VGA kamerou s plným rozlišením a s možností zúžení svazku (kolimací) rentgenového záření z 9 mm na 3 mm. Přístroj může být od výrobce dodán s velkým množstvím měřících módů, které jsou vhodné pro různé využití přístroje (měření ryzosti kovů, geologické průzkumy atd.). Obvykle každý z těchto měřících módů používá minimálně dva paprsky (dvě po sobě jdoucí fáze měření). Použitý přístroj má dva měřící módy – Analytický plus a Geochem. Měřící mód Analytický plus měří ve třech fázích a používá pevné napětí pro svazky rentgenova záření podle použitého typu svazku v dané měřící fázi (8 kV, 13 kV a 40 kV). Oproti tomu druhý měřící mód Geochem měří ve dvou fázích a používá také pevné napětí pro svazky rentgenového záření, avšak o rozdílných napětích v dané měřící fázi (10 kV a 40 kV). Proud je automaticky upravován přístrojem v reálném čase (tzv. funkce škrcení proudu), aby bylo dosaženo optimální mrtvé doby pro konkrétní měřený vzorek. Dále přístroj disponuje šesti polohovým filtračním kolečkem, které nastavuje různé filtry podle použitého typu svazku rentgenova záření a materiálu vzorku detekovaného prvním paprskem. Automaticky se používá materiál filtru ke snížení/odstínění signálu z Rh výbojky a pozadí výbojky se odečítá automaticky softwarovými postupy. Přístroj má od výrobce přednastavené lineární kalibrace pro prvky od hořčíku až po plutonium, a to v rozsahu od desítek ppm (mg/l) až po procenta a naměřené hodnoty se v reálném čase zobrazují na displeji přístroje, ale dají se sledovat v reálném čase i v počítačovém softwaru Innov-X Delta Advanced.

Veškerá měření byla prováděna bez kolimace v měřícím módu Geochem, který používá svazky rentgenového záření v první fázi měření o napětí 40 kV a ve druhé fázi měření o napětí 10 kV. Každá fáze měří jiné prvky, ovšem sledované prvky jsou primárně měřeny ve fázi první. Z toho důvodu byl zvolen delší měřící čas oproti fázi druhé, ve které naše zájmové prvky primárně měřeny nejsou.

6.2 Optimalizace prekoncentrační techniky

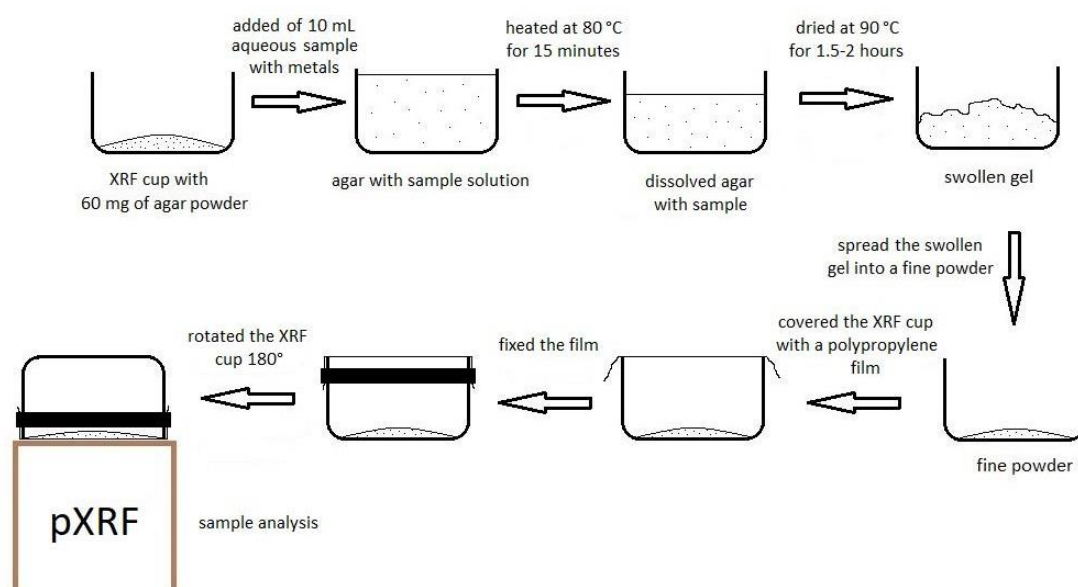
Vývoj této nové prekoncentrační techniky, která dostala pracovní označení „agar-pXRF“, se skládal z několika kroků. Nejprve byla provedena recalibrace měřícího přístroje, tak aby byla vhodná pro daný účel, tak jak to ve své práci zmiňuje Da Silva [65]. Za druhé byla provedena identifikace materiálu XRF kvety a následně optimalizována teplota zahřívání a teplota sušení, tak aby nedošlo k poškození měřící XRF kvety a polypropylenového měřícího filmu. Poté následovalo optimalizování potřebného množství agarového prášku a zjištění hodnoty pH roztoku, při kterém bude dosaženo nejlepších prekoncentračních faktorů a zjištěna míra vzájemných rušivých vlivů mezi kovy. Optimalizovaný pracovní postup byl validován na několika úrovních. Nejprve pomocí standardního referenčního roztoku, za druhé pomocí vzorků o neznámé koncentraci kovů analyzované v mobilní chemické laboratoři a zatřetí pomocí skutečných vzorků při terénní analýze a následném laboratorním ověření pomocí metody spike and recovery (SAR).

6.2.1 Optimalizace a verifikace přístroje

Byly připraveny kalibrační řady deseti vodných roztoků v koncentračním rozsahu 0 – 100 mg/l pro každý kov jednotlivě z komerčních standardů jednotlivých kovů. Následně byly tyto kalibrační roztoky proměřeny proti defaultní kalibraci přístroje (nahraná od výrobce). Z naměřených dat byly sestaveny kalibrační křivky, z nichž byly stanoveny hodnoty faktoru a offsetu pro jednotlivé kovy. Tyto hodnoty jsou v podstatě konstanty, díky kterým dojde k úpravě algoritmu přístroje, který následně stanovuje koncentrace na základě uživatelské kalibrace. Tyto konstanty byly manuálně zadány a uloženy do přístroje. S tímto nastavením byly opětovně ověřeny všechny původní kalibrační řady jednotlivých kovů.

6.2.2 Pracovní postup prekoncentrace

Na laboratorní vazě bylo do jednorázové XRF kyvety naváženo 60 mg agarového prášku. Následně bylo přidáno 10 ml roztoku, který obsahoval rizikové kovy. Poté se jednorázová XRF kyveta zahřívala na topné desce při 80 °C po dobu 15 minut. Dojde k rozpuštění agaru v roztoku a vzorek byl poté během procesu gelovatění ochlazen na laboratorní teplotu. Poté byl gel umístěn do laboratorní sušárny, kde se sušil při teplotě 90 °C po dobu 1,5 – 2 hodin, aby vznikl nabobtnaný gel. Po ochlazení na laboratorní teplotu byl nabobtnaný gel rozetřen v XRF kyvetě na prášek pomocí jednorázové polypropylenové špachtle z důvodu lepší homogenizace vzorku. Ten byl následně překryt 4 µm polypropylenovou folií, která byla zaaretována a po otočení vzorku o 180° měřena, tak aby polypropylenová folie byla v těsném kontaktu s pXRF. Schématické vyobrazení postupu je na Obr. 4.



Obr. 4: pracovní postup prekoncentrace [70]

6.2.3 Výběr vhodné XRF kyvety

Byly zkoumány dva typy XRF kyvet – jednostranně otevřená kyveta a oboustranně otevřená kyveta. Jednostranně otevřená XRF kyveta má pevné dno a po provedení prekoncentračního postupu se na druhou, otevřenou část kyvety, položí 4 µm polypropylenová folie, která se zafixuje pomocí plastového kroužku a po otočení a přesypání nabobtnaného agarového gelu se na této folii měří prekoncentrované PTE. Druhá zkoumaná varianta byla oboustranně otevřená XRF kyveta. Tato kyveta je v podstatě krátká trubka, na kterou se z obou stran dají položit 4 µm polypropylenové folie, které se dají zafixovat dvěma způsoby. Buď jako u první kyvety pomocí plastového kroužku, který se využívá nejčastěji k měření nebo pomocí jednorázového dna, které nahrazuje roli pevného dna. Výhodou druhé varianty má být to, že celý proces prekoncentrace probíhá na folii, na které má být nabobtnaný agarový gel měřen. Toho se dá dosáhnout sejmutím jednorázového dna a zafixováním folie pomocí plastového kroužku.

6.2.4 Výběr teploty zahřívání

Pomocí infračerveného spektrometru s ATR nástavcem byla provedena analýza XRF kyvety za účelem zjištění, o jaký materiál se jedná. Pomocí skalpelu byl vyříznut malý kousek XRF kyvety, který byl přitisknut na ATR nástavec. Následně byl materiál identifikován na základě

nejlepší shody s knihovnou spekter přístroje. Poté byly vybrány tři teploty – 60 °C, 80 °C a 100 °C k výběru nejvhodnější teploty pro zahřívání XRF kyvety s agarem a kapalným vzorkem.

6.2.5 Výběr teploty sušení

Následně bylo optimalizováno nastavení pro sušení gelu v sušárně. Pro tento účel byly sledovány tři teploty – 80 °C, 90 °C a 100 °C. Nastavení sušárny bylo nastaveno pro nucený oběh na 90 % a omezovací klapka byla nastavena také na 90 %. Toto nastavení bylo nastaveno z důvodu větší cirkulace vzduchu a tím snížení negativních vlivů kyselých výparů na interiér sušárny.

6.2.6 Výtěžnost rizikových kovů v závislosti na množství použitého agaru

Byl připraven směsný zásobní roztok o koncentraci 50 mg/l sledovaných kovů, který byl smíchán v jednorázové XRF kyvetě s předem naváženým množstvím agarového prášku. Byly připravené tři navážky ve třech opakováních. První vzorek obsahoval 6 mg agarového prášku a 10 ml zásobního roztoku, druhý vzorek obsahoval 60 mg agarového prášku a 10 ml zásobního roztoku a třetí vzorek obsahoval 600 mg agarového prášku a 9 ml zásobního roztoku. Takto připravené vzorky agarů a roztoků kovů byly podrobeny pracovnímu postupu.

6.2.7 Vliv pH na hodnotu prekoncentračního faktoru

Byly připraveny zásobní roztoky o koncentraci 50 mg/l pro každý PTE samostatně. Pro úpravu hodnot pH do kyselé oblasti byla použita kyselina dusičná a do zásadité oblasti hydroxid sodný. Hodnoty pH roztoků byly před provedením pracovního postupu ověřeny pomocí multimetru s pH elektrodou. Pro každý kov bylo připraveno dvanáct roztoků s pH v rozmezí od 1 do 12, ve třech opakováních.

6.2.8 Stanovení prekoncentračních faktorů

Byly připraveny dva směsné zásobní roztoky o koncentraci 50 mg/l a 100 mg/l sledovaných kovů a hodnotě pH rovno 1. Dvě rozdílné koncentrace byly zvoleny proto, aby se zjistilo, zda bude při dvou rozdílných koncentracích dosaženo shody v hodnotách prekoncentračních faktorů a díky tomu se budou dít tyto hodnoty považovat za správné a reprezentativní. K zásobním roztokům byl přidán agarový prášek a byl proveden pracovní postup pro každou koncentraci ve třech opakováních.

6.2.9 Vzájemné interference

Byl připraven zásobní roztok o koncentraci 100 mg/l pro každý jednotlivý kov při hodnotě pH rovno jedné. Z těchto roztoků byl připraven ředěním směsný vzorek vždy dvou různých kovů (např. As-Cu, As-Pb, As-Zn, atd.) o stejné koncentraci 50 mg/l. K takto připraveným vzorkům bylo přidáno 60 mg agarového prášku a byl proveden prekoncentrační postup ve třech opakování pro každý směsný vzorek.

6.2.10 Rozklad pevných vzorků (půd, či kalů)

Optimalizovaná metoda byla testována při použití třech různých kyselin, které se běžně používají k rozkladům půd. Tyto roztoky mají simulovat roztoky kyselin, které se používají při rozkladu půd nebo sedimentů s obsahem rizikových kovů. Na základě těchto výsledků bude vybrána kyselina/směs kyselin, která má nejmenší vliv na měření na pXRF. Proto byly připraveny tři roztoky, které vždy obsahovaly všechny sledované kovy o stejné koncentraci (50 mg/l) a byly připraveny z certifikovaných referenčních materiálů. První roztok kovů byl doplněn po rysku odměrné baňky koncentrovanou kyselinou dusičnou, druhý koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a poslední roztok byl doplněn směsí kyselin chlorovodíkové

a dusičné v poměru 3:1 (lučavka královská). Všechny tyto roztoky byly následně proměřeny na pXRF.

6.3 Verifikace metodiky

Pro ověření metody stanovení As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb a Zn ve vodných vzorcích byl použit referenční materiál (víceprvkový standardní roztok ICP X s 23 prvky v 6% HNO₃). Tento referenční materiál byl měřen pomocí ICP-OES a je navázán na příslušný standardní referenční materiály (SRM) Národního institutu pro standardy a technologie (NIST). Využívá se jako ověřovací roztok pro testování metod, které jsou aplikovány na vzorky povrchových vod pro atomovou absorpční spektrometrii, spektrofotometrii nebo jiné analytické techniky. Referenční materiál byl analyzován pomocí prekoncentrační metody agar-pXRF bez ředění.

6.4 Verifikace metodiky v terénu

Pro ověření metodiky v mobilní chemické laboratoři byly z komerčních standardních roztoků arsenu, kadmia, mědi, niklu, zinku, olova a chromu ($1,000 \pm 0,002$ g/l v 2% HNO₃, Analytika, Česká republika) připraveny dva vzorky různého složení a různých koncentrací PTE. Koncentrace PTE ve vzorcích byly zvoleny tak, aby je nebylo možné kvantifikovat pomocí pXRF jinak než po provedení prekoncentračního postupu (koncentrace v připravených roztocích se pohybovaly v řádu desítek µg/l, tj. pod LOD pXRF). Obsluha mobilní chemické laboratoře neznala množství prvků v jednotlivých vzorcích ani koncentrace stanovovaných prvků. Pro analýzu těchto vzorků v terénu bylo použito standardní vybavení mobilní chemické laboratoře Hasičského záchranného sboru ČR. Měření byla provedena na pXRF Delta Professional X, který měl optimalizované nastavení podle bodů uvedených výše. Získané hodnoty byly následně vyděleny stanovenými prekoncentračními faktory pro detekované kovy. To umožnilo vypočítat původní koncentraci kovu ve vzorku.

Zároveň proběhla ověřovací analýza těchto kapalných vzorků na laboratorním plamenovém atomovém absorpčním spektrometru (FAAS), kdy koncentrace As byla stanovena pomocí techniky generování hydridů.

Stanovené výsledky byly součástí mezilaboratorní zkoušky, a proto byly výsledky stanovené pomocí prekoncentrační techniky agar-pXRF a přímo z roztoku pomocí FAAS zaslány do externí laboratoře ke statistickému vyhodnocení naměřených dat. Tato externí laboratoř provedla přípravu analyzovaných vzorků a znala jejich přesné složení. O úspěšnosti stanovení byl následně vypracován protokol, který na základě statistického parametru z skóre stanovoval, zda-li je výsledek vyhovující, varovný nebo nevyhovuje vůbec.

6.5 Analýza reálných vzorků

Reálné vzorky byly odebrány z hasební odpadní vody po požárech akumulčních baterií domácích fotovoltaických elektráren. Akumulační baterie domácích fotovoltaických elektráren se v reálu skládají z většího množství autobaterií, které jsou na sebe naskládány a navzájem propojeny, tak aby zabíraly co nejméně místa. V lepších případech bývají umístěny na pojízdných konstrukcích, aby se s nimi lépe manipulovalo při zapojování, nebo právě při likvidaci následků nežádoucího stavu hoření.

Při požárech takovýchto akumulčních baterií je zapotřebí takovýto soubor neustále prolévat dostatečným množstvím vody, aby nedošlo ke spontánní reakci lithia se vzduchem. To by mělo za následek opětovný rozvoj požáru. Z toho důvodu se tyto bateriové uložště ponoří do mobilních nádrží/kontejnerů a na několik dnů se zalijí vodou, aby se této reakci zamezilo.

Z takovýchto nádrží byly odebrány tři vzorky pro analýzu těžkých kovů. První vzorek byl odebrán ve Zbýšově, druhý vzorek byl odebrán v Brně a třetí vzorek byl odebrán v Podivíně. Po odběru byly vzorky okyseleny kyselinou dusičnou a přefiltrovány přes polytetrafluorethylenový filtr o průměru 0,45 µm. Na odebrané vzorky s neznámým složením

byla použita metoda spike and recovery (SAR), ke kterým bylo přidáno 50 a 100 µg/l sledovaných kovů. Nakonec byla navržena metodika prekoncentrace použita pro kvalitativní a kvantitativní analýzu PTE ze vzorků hasebních odpadních vod pomocí prekoncentrační metody agar-pXRF.

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

7.1 Optimalizace a verifikace přístroje

Kalibrační roztoky byly měřeny tak, jak je popsáno v předchozí části. Kalibrační křivky naměřené s defaultním nastavením (před ověřením) jsou na Obr. 5 a-g vyznačeny modrou barvou. Úpravou těchto naměřených dat byly stanoveny hodnoty faktoru a offsetu, které jsou uvedeny v Tab. 3. Tyto hodnoty jsou v podstatě konstanty, díky kterým dojde k úpravě algoritmu přístroje, který následně stanovuje koncentrace na základě naměřené kalibrace uživatele a ne pomocí defaultní kalibrace od výrobce.

Tab. 3: stanovené hodnoty faktorů a offsetů

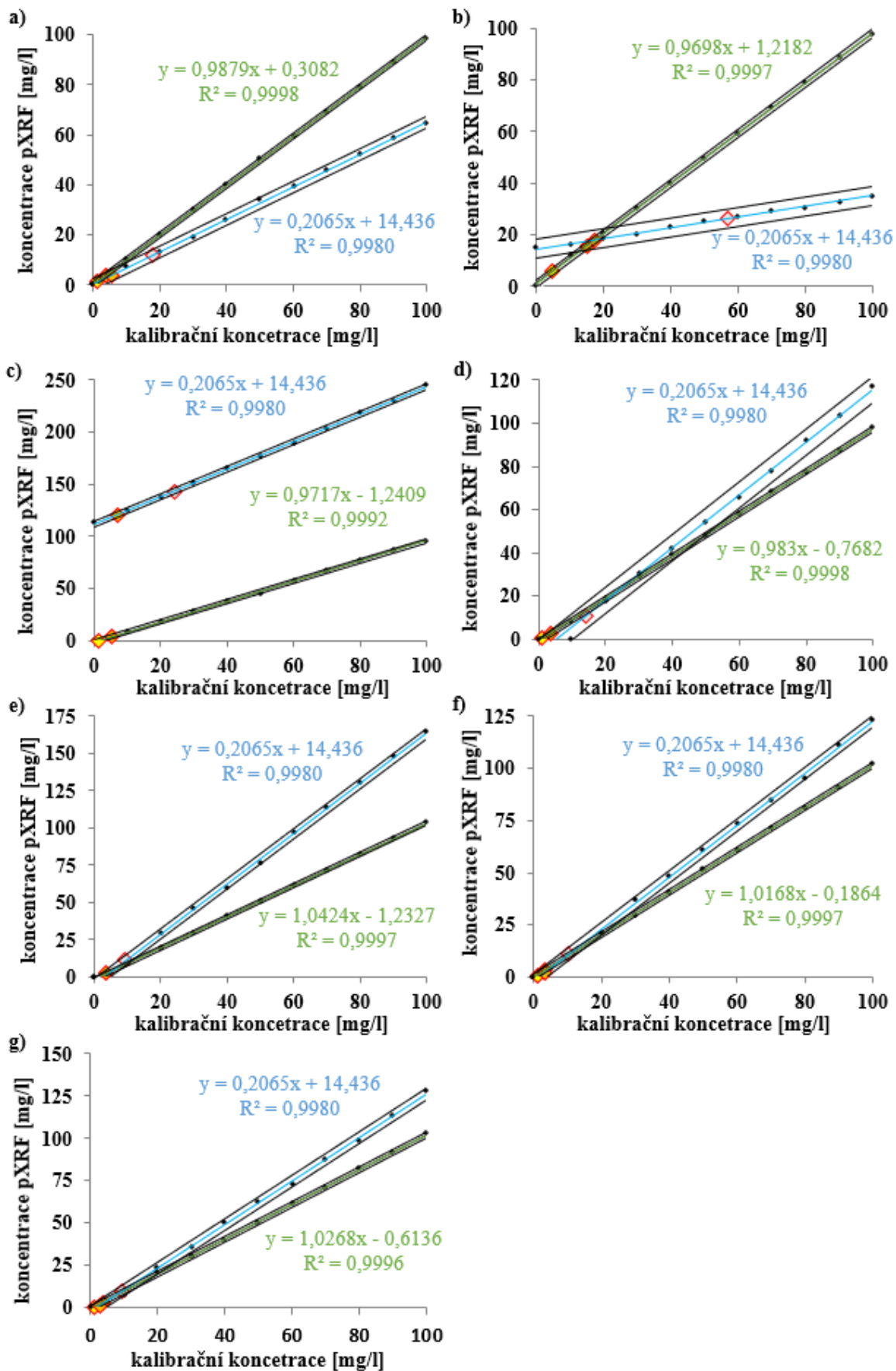
kov	hodnota faktoru []	hodnota offsetu []
arsen	1,008 442	$4,427 \cdot 10^{-4}$
kadmium	1,330 546	$-2,790 \cdot 10^{-3}$
chrom	0,637 434	$-8,154 \cdot 10^{-3}$
měď	0,991 776	$5,413 \cdot 10^{-4}$
nikl	0,727 023	$2,299 \cdot 10^{-4}$
olovo	0,733 547	$-6,934 \cdot 10^{-5}$
zinek	0,832 754	$2,458 \cdot 10^{-4}$

Hodnoty faktorů a offsetů byly manuálně zadány pro každý kov do pXRF. Po jejich uložení byly totožné kalibrační roztoky proměřeny znovu. Bylo zjištěno, že vytvořené kalibrační křivky po zadání faktorů a offsetů poskytují přesnější výsledky pro nízké koncentrace kovů v roztocích. V obou případech byla ověřena linearita měření a v kalibračních křivkách jsou zaneseny i hodnoty LOD a LOQ. V následujících Obr. 5 a-g lze porovnat lineární závislost před (modrá barva) a po ověření (zelená barva).

Ze získaných kalibračních závislostí byly stanoveny hodnoty meze detekce (LOD) a meze stanovitelnosti (LOQ) pro srovnání před ověřením a po ověření pro pXRF. Vzhledem k vyšší citlivosti pro nižší koncentrace došlo k výraznému zlepšení limitů detekce a limitů kvantifikace. Tab. 4 ukazuje LOD a LOQ vypočtené z kalibračních závislostí, které byly měřeny na pXRF.

Tab. 4: stanovené LOD a LOQ pXRF před a po recalibraci

kov	LOD [mg/l]		LOQ [mg/l]	
	původní nastavení pXRF	rekalibrované nastavení pXRF	původní nastavení pXRF	rekalibrované nastavení pXRF
As	5,35	1,03	17,82	3,43
Cd	17,04	4,53	56,80	15,11
Cr	7,19	1,48	23,97	4,94
Cu	4,26	1,02	14,20	3,40
Ni	2,85	1,04	9,51	3,47
Pb	3,05	1,09	10,17	3,65
Zn	2,82	1,07	9,40	3,58



Obr. 5: kalibrační závislosti před a po ověření; a – arsen; b – kadmium; c – chrom; d – měď; e – nikl; f – olovo; g – zinek

7.2 Výběr vhodné XRF kyvety

Bylo zjištěno, že jako nejvhodnější XRF kyveta pro tento pracovní postup je kyveta jednostranně otevřená. Jelikož je nabobtnaný gel zapotřebí pro lepší homogenizaci rozetřít bylo u oboustranně otevřené kyvety velmi těžké provést rozetření na měřicí folii, tak aby nedošlo k jejímu protrhnutí. Další problémová část u oboustranně otevřené XRF kyvety bylo sejmutí nasazovacího dna, které se následně vyměnilo za aretační kroužek, který fixuje měřicí folii na XRF kyvetě před měřením na pXRF. Pokud nedošlo k poškození měřicí folie při rozetření nabobtnaného gelu, tak k jejímu poškození došlo právě při tomto úkonu, kdy je zapotřebí vyvinout značné úsilí k sejmutí dna. Z toho důvodu je lepší jednostranně otevřená XRF kyveta, jelikož má pevné dno a až po rozetření se na otevřenou část XRF kyvety nasazuje měřicí folie. Díky tomu nehrozí protržení folie a ztráta analytu vysypáním. Před provedením tohoto testu byl předpoklad, že vhodnější pro měření bude oboustranně otevřená XRF kyveta, kdy veškerý pracovní postup probíhá na měřicí folii. Avšak praktické ověření zjistilo uvedené nedostatky, a proto byla pro měření zvolena jednostranně otevřená XRF kyveta.

7.3 Výběr teploty zahřívání

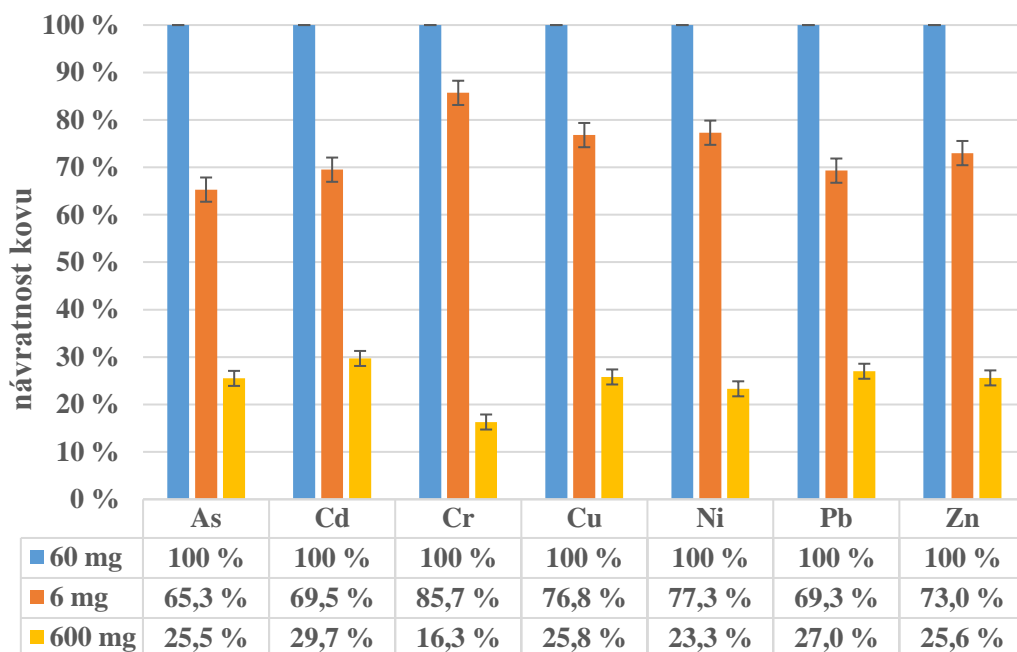
Infračervený spektrometr s ATR nástavcem našel nejlepší shodu s 98,97% pravděpodobností se spektrem polyetylenem s vysokou hustotou (PE-HD). Bylo zjištěno, že teplota 100 °C není pro tento účel vhodná, neboť došlo k destrukci XRF kyvety a vylití obsahu na topnou desku. U teplot 60 °C a 80 °C k poškození kyvety již nedošlo. Jelikož na zahájení procesu gelovatění postačují obě tyto teploty, jako vhodnější byla zvolena vyšší teplota 80 °C z důvodu větší rychlosti odparu ve stanoveném časovém limitu.

7.4 Výběr teploty sušení

Na základě předchozího pokusu byla vyřazena teplota 100 °C z důvodu možné deformity XRF kyvety. Teploty 80 °C a 90 °C byly dostačující k nabobtnání gelu. Jediný rozdíl byl v čase, kdy bylo dosaženo nabobtnání gelu. Při teplotě 90 °C bylo dosaženo nabobtnání gelu do dvou hodin, v při teplotě 80 °C došlo k nabobtnání agarového gelu po více jak dvou a půl hodinách. Jelikož se má jednat o rychlou metodu prekoncentrace byla zvolena teplota 90 °C z důvodu větší časové úspory.

7.5 Výťažnost rizikových kovů v závislosti na množství použitého agaru

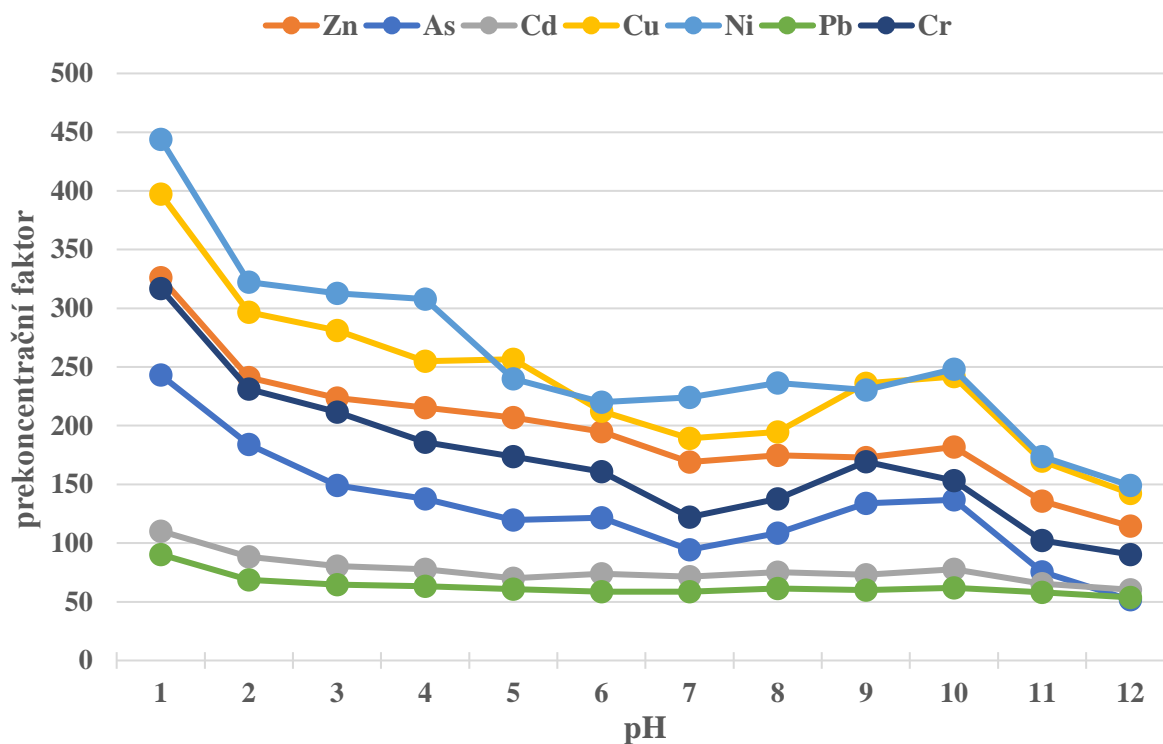
Bylo zjištěno, že nejvhodnější koncentrace agaru a analyzovaného kovu je při navážce 60 mg. Toto množství bylo ideální pro rozprostření na měřicí XRF folii. Jako druhé nejvhodnější množství agaru byla vyhodnocena navážka 6 mg, avšak množství nabobtnaného gelu bylo velmi malé, což ztěžovalo finální měření na pXRF. Nejméně vhodná byla navážka 600 mg agaru. To mohlo být způsobeno tím, že vzorek v uvedeném čase nestihl plně nabobtnat a jako gel se měřil obtížněji, také naměřené hodnoty nedosahovaly dobrých výsledků. Další důvod, proč tomu tak bylo je fakt, že tento vzorek obsahoval poměrně dost vodné matrice, a proto nedošlo k účinnější prekoncentraci. Naměřené hodnoty jsou uvedeny na Obr. 6, kde navážka 60 mg, která byla nejvhodnější, je brána jako 100 %. Ostatní hodnoty jsou pak vztaženy k této maximální hodnotě a pro přehlednost jsou uvedeny v procentech.



Obr. 6: výtěžnost kovů v závislosti na množství agarového prášku

7.6 Vliv pH na hodnotu prekoncentračního faktoru

Bylo zjištěno, že prekoncentrace do agaru probíhá v celém rozsahu pH testovaných roztoků rizikových kovů. Bylo potvrzeno tvrzení Hashemiho, že agaróza propůjčuje agaru širokou chemickou odolnost v celém rozsahu pH, tak jak lze vidět Obr. 7, díky tomu lze stanovit PF pro každou sledovanou hodnotu pH, jak bylo experimentálně ověřeno [54].



Obr. 7: vliv pH na prekoncentrační faktory kovů

Některé studie bývají často limitovány hodnotou pH, protože materiál, který je použit jako sorbent, je stabilní pouze v určitém rozmezí pH [71]. V závislosti na pH vzorku a výběru rizikového kovu lze zásadně ovlivnit hodnoty prekoncentračních faktorů. Největších účinků sorpce, vyjádřených pomocí prekoncentračních faktorů (PF), bylo dosaženo v kyselé oblasti pH, přesněji při pH rovné 1, jak ukazuje Obr. 7. Reálné vzorky vod, které se obvykle odebírají pro rutinní analýzu těžkých kovů, např. metodami atomové spektrometrie, jsou často po odběru z důvodu konzervace okyseleny kyselinou dusičnou a poté transportovány do laboratoře k analýze [72; 73]. Tato skutečnost je velkým přínosem pro tuto prekoncentrační techniku, neboť se následně nemusí měnit pH. Pokud je tedy vzorek již během odběru dostatečně okyselen, není třeba upravovat pH vzorku před použitím tohoto prekoncentračního postupu.

7.7 Stanovení prekoncentračních faktorů

Hodnota prekoncentračního faktoru (PF) hraje velmi důležitou roli, neboť výrazně ovlivňuje hodnoty LOD a LOQ stopových koncentrací PTE za použití agarového prášku jako prekoncentračního media. Prekoncentrační faktor je bezrozměrná číselná hodnota, která udává, kolikrát je vzorek zakoncentrován po provedení prekoncentrační techniky vzhledem k původní koncentraci daného analytu ve vzorku [74]. Tuto hodnotu lze vypočítat pomocí následujícího vztahu:

$$PF = \frac{c_{prec}}{c_s},$$

kde PF je hodnota prekoncentračního faktoru; c_{prec} je koncentrace analytu po provedení prekoncentrace (v mg/l) a c_s je koncentrace analytu před provedením prekoncentrace (v mg/l).

Tyto hodnoty byly stanoveny pro každý PTE samostatně při dvou různých koncentracích (50 mg/l a 100 mg/l). Jak lze vidět v Tab. 5, hodnoty PF stanovené při dvou různých počátečních koncentracích jsou ve velmi dobré shodě. Proto lze tyto prekoncentrační faktory považovat za reprodukovatelné a přesné. Finální prekoncentrační faktory pro dané kovy jsou zprůměrovány a v práci se dále počítá s jejich průměry.

Tab. 5: hodnoty prekoncentračních faktorů pro jednotlivé PTE

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
50 mg/l	243 ± 8	110 ± 5	317 ± 5	397 ± 6	444 ± 7	90 ± 5	326 ± 7
100 mg/l	249 ± 7	105 ± 5	315 ± 4	395 ± 5	445 ± 6	94 ± 4	330 ± 4
průměr	246 ± 8	108 ± 5	316 ± 5	396 ± 6	445 ± 7	92 ± 5	328 ± 6

Na základě stanovených prekoncentračních faktorů byly stanoveny LOD a LOQ prekoncentrační techniky agar-pXRF pro každý PTE. Tyto hodnoty byly stanoveny vydělením hodnot LOD a LOQ po recalibraci (viz Tab. 4), které byly stanoveny pro recalibrované pXRF hodnotami prekoncentračních faktorů daného PTE uvedené v Tab. 5. Stanovené LOD a LOQ prekoncentrační techniky aga-pXRF pro jednotlivé prvky jsou uvedeny v Tab. 6. Celkově je vědecká literatura využívající agar jako prekoncentrační médium poměrně omezená, což podporuje inovativnost této prekoncentrační techniky. Stanovené meze detekce vyvinuté techniky agar-pXRF, lze porovnat pouze s výsledky práce kolektivu kolem Nakana, který také využíval agar jako prekoncentrační médium, ovšem ve své práci využíval rozdílnou oblast pH a rovněž nenechával agar nabobtnat [75]. V této práci bylo dosaženo lepších detekčních limitů, což může být způsobeno právě nabobtnaným agarovým gelem. Ten ve své struktuře obsahuje méně vody (ve srovnání s gelem), a proto je prekoncentrace účinnější. Experimentálně bylo potvrzeno, že nabobtnaný agarový gel, ve kterém jsou zachyceny PTE pomocí koordinačních a iontových interakcí, zvyšuje hodnotu PF [75; 76]. Jelikož se v technice agar-pXRF nevyužívá eluce analytů z pevné fáze (agaru) pomocí elučných činidel, odpadá riziko nestoprocenní

účinnosti této procedury a celkově to zvyšuje efektivitu této vyvinuté metodiky stanovení rizikových prvků [74; 76; 77].

Tab. 6: LOD a LOQ agar-pXRF prekoncentrační metody

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
LOD [$\mu\text{g/l}$]	4,2	42,1	4,7	2,6	2,3	11,8	3,3
LOQ [$\mu\text{g/l}$]	13,9	140,6	15,6	8,6	7,8	53,7	10,9

7.8 Vzájemné interference

Získaná data byla vyhodnocena jako procentuální návratnost sledovaného rizikového kovu v kombinaci s přidaným kovem proti koncentraci samotného rizikového kovu. Zjištěné procentuální návratnosti kovů v porovnání s přidanými rizikovými kovy jsou uvedeny na Tab. 7.

Tab. 7: Vzájemné ovlivňování kovů

	přidaný kov						
	arsen	kadmium	chrom	měď	nikl	olovo	zinek
arsen	x	104 %	99 %	101 %	99 %	111 %	98 %
kadmium	97 %	x	104 %	96 %	96 %	100 %	97 %
chrom	103 %	104 %	x	99 %	101 %	96 %	97 %
měď	103 %	98 %	98 %	x	101 %	100 %	104 %
nikl	103 %	104 %	97 %	99 %	x	102 %	97 %
olovo	92 %	102 %	101 %	105 %	101 %	x	104 %
zinek	97 %	96 %	98 %	100 %	103 %	95 %	x

Z takto vyhodnocených dat bylo zjištěno, že rizikové kovy spolu ve většině případů neinteragují, a když ano, tak v rámci statistické chyby. To však nelze říci o dvojicích olovo – arsen a arsen – olovo. Jak je vidět na Tab. 7, tak koncentrace olova v přítomnosti arsenu byla o 8 % nižší. V opačném případě byla koncentrace arsenu v přítomnosti olova o 11 % vyšší. Toto zjištění se dá odůvodnit typickou problematikou XRF analýz, kterou je téměř shodná energie pro emisní linii olova $L\alpha$ (10,55 keV) a emisní linii arsenu $K\alpha$ (10,54 keV). I přesto, že je v použitém pXRF matematicky potlačeno toto omezení, je možné, že by tento matematický vztah po recalibraci přístroje potřeboval také upravit v případě, že obě koncentrace budou na stejné koncentrační úrovni.

7.9 Rozklad pevných vzorků (půd, či kalů)

U roztoků obsahující kyselinu chlorovodíkovou, lze pozorovat velký nárůst matričního efektu. Roztoky obsahující kyselinu dusičnou potlačují matriční efekt díky tomu, že dusík není v XRF analýze měřitelný na rozdíl od chloru, který je měřen velmi dobře. Na spektrech byl vidět pokles hodnot counts/s u všech sledovaných rizikových kovů, pakliže byla přítomna kyselina, která obsahuje chlor. Další problém při použití kyseliny chlorovodíkové nastává v tom, že sumační pík hlavní rozptylové emisní linie chloru $K\alpha$ (2,62 keV, sumační pík emisní linie má 5,24 keV), který je nejintenzivnější, může ovlivňovat stanovení chromu. Hlavní rozptylová emisní linie chromu $K\alpha$ má hodnotu 5,41 keV. Na základě těchto zjištění je nejvhodnější pro rozklad pevných vzorků používat kyselinu dusičnou.

7.10 Verifikace metody

Vyvinutá metodika pXRF byla ověřena pomocí referenčního materiálu pro povrchové vody. V Tab. 8 jsou uvedeny naměřené výsledky a skutečné koncentrace těchto kovů v referenčním materiálu. Byly získány velmi dobré výsledky, například koncentrace olova byla stanovena na $32 \pm 9 \mu\text{g/l}$, což je v rámci statistické chyby ve velmi dobré shodě se skutečnou koncentrací ($25 \pm 10 \mu\text{g/l}$) tohoto kovu v referenčním materiálu, i přestože je stanovovaná koncentrace blízko LOD naší metody ($11,8 \mu\text{g/l}$). Správně také bylo stanoveno kadmium, které má $\text{LOD} \leq 42,1 \mu\text{g/l}$. Tyto zjištění potvrzují správnost zjištěných prekoncentračních faktorů a vhodnost použití vyvinuté metodiky pro stopovou analýzu.

Tab. 8: výsledky porovnání s certifikovaným referenčním materiálem

prvek	stanovená koncentrace [$\mu\text{g/l}$]	certifikovaná koncentrace [$\mu\text{g/l}$]
As	58 ± 10	50 ± 10
Cd	$\leq 42,1$	19 ± 10
Cr	29 ± 7	19 ± 10
Cu	33 ± 7	21 ± 10
Ni	60 ± 8	50 ± 10
Pb	32 ± 9	25 ± 10
Zn	87 ± 13	72 ± 10

Pokud jde o překrytí Pb a As, došlo ke správné automatické kompenzaci tohoto překryvu pomocí exponenciálního vzorce:

$$As_{Pb} = As_{no\ Pb} + \sqrt{Pb\ (ppm)},$$

který je od výrobce zahrnut v algoritmech měřicího přístroje [78]. Velký vliv na úspěšném a přesném stanovení koncentrací v referenčním materiálu mělo i správné recalibrování měřicího přístroje a správně stanovené hodnoty prekoncentračních faktorů jednotlivých kovů. Díky tomu bylo dosaženo v rámci směrodatné odchylky výborných výsledků při verifikaci vyvinuté prekoncentrační metody agar-pXRF. Na základě těchto zjištění lze vyvinutou prekoncentrační metodu považovat za ověřenou a funkční.

7.11 Verifikace metody v terénu

Hodnoty získané při terénní analýze v mobilní chemické laboratoři Hasičského záchranného sboru ČR, které byly stanoveny pXRF za využití agarové prekoncentrační techniky, byly porovnány s laboratorně stanovenými hodnotami pomocí instrumentace FAAS Varian AA240. Jak lze pozorovat v Tab. 9, naměřené koncentrace pomocí metody agar-pXRF jsou ve velmi dobré shodě s koncentracemi naměřenými pomocí FAAS v laboratoři. Zároveň bylo pomocí obou detekčních technik dosaženo velmi dobrých výsledků porovnaných se vztažnou hodnotou v analyzovaných vzorcích, která je uvedena v Tab. 9. Míra správnosti výsledků je vyjádřena pomocí statistického parametru z skóre, který slouží k interpretaci správnosti naměřených výsledků. Toto statistické vyhodnocení bylo vyhotoveno akreditovanou laboratoří Institutu ochrany obyvatelstva Lázně Bohdaneč na základě dodaných dat. Hodnota z skóre je považována za vyhovující je-li $|z| \leq 2,0$. Ze zjištěných hodnot parametru z skóre, lze usuzovat, že dle ISO/IEC 17043:2023 a ISO/IEC 13528:2023 jsou naměřené koncentrace rizikových kovů v mobilní chemické laboratoři vyhovující. Ve všech stanovení pomocí prekoncentrační metody agar-pXRF byla hodnota $|z| \leq 2,0$, to znamená vyhovující [79; 80].

Tab. 9: výsledky verifikace v terénu a jejich ověření v laboratoři na FAAS

prvek	pXRF		FAAS		vztažná hodnota [µg/l]
	c [µg/l]	z skóre	c [µg/l]	z skóre	
As	88,2	+ 1,3	83,2	- *	78,4
	1033	+ 0,3	991	- *	1000
Cd	≤ 42,1	-	21,7	+ 0,4	20,8
	96,2	- 0,4	96,4	- 0,4	100,0
Cr	90,7	+ 1,2	95,2	+ 1,8	80,8
	110,4	+ 1,0	103,1	+ 0,3	100,0
Cu	90,3	+ 1,3	81,8	+ 0,2	80,0
	96,6	- 0,3	103,1	+ 0,3	100,0
Ni	83,7	+ 0,2	87,4	+ 0,6	82,4
	99,2	- 0,1	108,1	+ 0,8	100,0
Pb	87,7	+ 1,1	81,0	+ 0,2	79,2
	105,3	+ 0,5	112,6	+ 1,3	100,0
Zn	81,8	- 0,1	96,2	+ 0,5	82,4
	995	- 0,1	982	- 0,2	1000

* nebylo součástí výstupu

Dalším důležitým zjištěním byl fakt, že běžné vybavení mobilní chemické laboratoře Hasičského záchranného sboru ČR je dostatečné pro provedení prekoncentrační techniky agar-pXRF v terénu, a zároveň tato technika poskytuje dostatečně přesná data jakožto mobilní prekoncentrační technika, která se dá využít na místě mimořádné události. Výsledky stanovené v terénu lze pomocí mobilních přístrojů považovat za akceptovatelné, není-li směrodatná odchylka větší než 30 % [81]. Stanovené odchylky naměřených výsledků agar-pXRF metody v porovnání s hodnotami vztažnými uvedenými v Tab. 9 se pohybují do 15 %, což je pro správné vyhodnocení situace v případě ekologické havárie nebo rizika jejího vzniku v reálném čase akceptovatelné.

Hlavní výhodou prekoncentrační techniky agar-pXRF jsou její minimální nároky na přípravu a materiál, snadnou obsluhu měřicího přístroje a její použitelnost v terénu. Téměř veškeré analytické postupy a metodiky, které se v současné době používají pro stanovení stopových koncentrací PTE v různých matricích, využívají laboratorního zázemí a měření na stacionárních instrumentech [82; 83; 84]. Menší počet studií tyto analýzy zvládá provádět v terénu [85; 86], ale žádná práce se nezabývá úniky těchto PTE v reálném čase přímo při likvidačních pracích ekologických havárií. V absolutní většině vědeckých prací se vždy zjišťují dopady ekologické havárie až *ex post* [87]. Tato prekoncentrační metoda byla vyvinuta speciálně pro rychlé terénní měření právě u těchto mimořádných událostí, jakými bezpochyby ekologické havárie jsou. Díky tomu se dá poměrně rychle zjistit a lokalizovat „mrak kontaminace“ a na základě těchto zjištění se dají provést adekvátní protipatření, která mohou výrazně snížit negativní dopad havárie na životní prostředí. Příkladem takovýchto havárií může být například požár galvanovny s únikem galvanizačních směsí s nebezpečnými rizikovými kovy do koryta řeky nebo únik PTE do povrchových vod při požáru akumulacních baterií z domácích fotovoltaických elektráren, což jsou události, které se v nedávné době na území Jihomoravského kraje staly a vyvinutá prekoncentrační technika agar-pXRF na ně byla úspěšně aplikována [88; 89; 90].

7.12 Analýza reálných vzorků

Navržená metodika prekoncentrace byla použita na analýzu reálných vzorků odpadních vod po požáru akumulčních baterií z domácích fotovoltaických elektráren již při likvidačních pracích. V Tab. 10 jsou uvedeny koncentrace PTE stanovené v těchto odpadních vodách, včetně údajů získaných metodou SAR. Metoda SAR je založena na přidávku známého množství analytu do vzorku, což zvýší jeho signál o přídavek známého množství analytu, který je předmětem zájmu [91; 92]. Hodnoty získané metodou SAR jsou v přijatelném rozmezí (95 – 105 %). Ve vzorcích byly zjištěny velmi zajímavé koncentrace PTE, které by bez provedení prekoncentračního postupu nebylo možné stanovit pXRF. Zároveň se nepovedlo najít žádnou jinou studii, která by se touto problematikou zabývala. Nejvyšší koncentrace byly zjištěny u olova a niklu. Tyto dva kovy se běžně používají v bateriích [93; 94].

Tab. 10: koncentrace PTE stanovené v reálných vzorcích odpadních vod

PTE	přídavek [μg/l]	Zbýšov		Brno		Podivín	
		koncentrace [μg/l]	návratnost [%]	koncentrace [μg/l]	návratnost [%]	koncentrace [μg/l]	návratnost [%]
As	0	72 ± 5	-	97 ± 15	-	< 4,2	-
	50	129 ± 9	105	152 ± 16	104	54 ± 12	-
	100	177 ± 15	103	201 ± 16	102	103 ± 11	-
Cd	0	< 42,1	-	< 42,1	-	116 ± 16	-
	50	80 ± 11	-	63 ± 10	-	169 ± 14	102
	100	132 ± 14	-	112 ± 11	-	223 ± 17	103
Cr	0	606 ± 86	-	246 ± 34	-	144 ± 16	-
	50	667 ± 91	102	308 ± 22	104	184 ± 18	95
	100	720 ± 77	102	340 ± 38	98	238 ± 27	98
Cu	0	519 ± 77	-	1 267 ± 156	-	1 813 ± 227	-
	50	581 ± 79	102	1 309 ± 100	99	1 887 ± 225	101
	100	635 ± 66	102	1 389 ± 154	102	1 955 ± 208	102
Ni	0	1 044 ± 211	-	2 188 ± 212	-	1 281 ± 154	-
	50	1 127 ± 141	103	2 216 ± 176	99	1 352 ± 143	102
	100	1 153 ± 131	101	2 314 ± 177	101	1 368 ± 107	99
Pb	0	1 333 ± 186	-	271 ± 30	-	454 ± 62	-
	50	1 371 ± 114	99	311 ± 24	97	501 ± 73	99
	100	1 403 ± 132	98	378 ± 25	102	541 ± 78	98
Zn	0	856 ± 106	-	1 482 ± 130	-	5 319 ± 566	-
	50	885 ± 98	98	1 512 ± 152	99	5 322 ± 652	99
	100	979 ± 121	102	1 571 ± 158	99	5 449 ± 647	101

Množství PTE uvolněných do odpadních vod se bude vždy lišit v závislosti na typu a množství baterií, rozsahu požáru a zejména také na množství použité hasební vody, v některých případech i na jejich fyzikálně-chemických vlastnostech. Bohužel nebylo možné odebrat vzorky vody, která byla použita k hašení požáru (slepý vzorek). Voda používaná k hašení požáru se obvykle odebírá z vodovodního řádu. Z tohoto důvodu se pro porovnání změn kvality vody použily limity z Vyhlášky č. 252/2004 Sb., ve znění pozdějších předpisů, která stanovuje hygienické požadavky na pitnou vodu v České republice [95]. Při porovnání

Tab. 10 a Tab. 11 bylo zjištěno, že limity byly téměř vždy překročeny, s výjimkou limitů pro měď a zinek, u nichž jsou hodnoty stanoveny v mg/l (měď) nebo nejsou určeny vůbec (zinek). Stanovené hodnoty, které byly nižší než LOD, byly poté vypočteny pomocí metody SAR, která byla provedena ve stacionární laboratoři. U vzorku ze Zbýšova byla po přepočtu stanovena koncentrace kadmia kolem 31 µg/l a u vzorku z Brna koncentrací kolem 13 µg/l. V posledním vzorku z Podivína byla koncentrace arsenu kolem 3,5 µg/l. Díky metodě SAR lze také úspěšně eliminovat nedostatek této prekoncentrační metody, neboť LOD kadmia a olova (Tab. 6), které lze detekovat pomocí prekoncentrační metody agar-pXRF je vyšší, než jsou limity, které udává Vyhláška č. 252/2004 Sb., ve znění pozdějších předpisů (Tab. 11) [95].

Tab. 11: limity pro sledované PTE dle Vyhlášky č. 252/2004 Sb. [95]

kov	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
limit pitná voda	10 µg/l	5 µg/l	25 µg/l	1,0 mg/l	20 µg/l	5 µg/l	neuveďeno

Je třeba poznamenat, že k požárům akumulacních baterií domácích fotovoltaických elektráren zatím nedochází často. Nicméně s expanzí bateriových technologií jak v dopravě, tak i v energetice, lze očekávat nárůst těchto havarijních situací. Pokud k takovým požárům dojde, je nutné sledovat koncentrace PTE v odpadních hasebních vodách a při jejich likvidaci zohlednit jejich chemické složení, protože únik těchto kovů může mít negativní dopad na životní prostředí.

8 ZÁVĚR

V této disertační práci byla vypracována komplexní literární rešerše pro jednotlivé sledované potenciálně toxické elementy (PTE), zahrnující jejich využití, vstup do životního prostředí, zdravotní rizika, jejich legislativní limity v České republice, ale i limity stanovené Světovou zdravotnickou organizací (WHO). Dále byly vypracovány přehledné rešeršní tabulky, které ukazují koncentrace těchto PTE v půdách a různých vodních plochách na světových kontinentech (Evropa, Asie, Austrálie, Amerika nebo Afrika) a metody jejich stanovení.

Pro získání přehledu o aktuálním stavu separačních a prekoncentračních technik a jejich využití při analýze PTE byl vpracován rozsáhlý přehled metodik a postupů. Nejprve byla věnována pozornost Cloud point extrakci (CPE), která využívá micely povrchově aktivních látek k zachycení iontů těžkých kovů, které jsou následně separovány a podrobeny kvantitativní analýze. Nejčastější analytickou koncovkou pro tento typ prekoncentrace jsou metody atomové absorpční a emisní spektrometrie. Následně byla s použitím mezinárodní literatury prostudována prekoncentrační technika zvaná koprecipitace neboli spolusrážení. Tato technika se dá rozdělit na dva typy, a to na koprecipitaci s nosným prvkem, který ovšem může ovlivňovat analýzu tím, že může zvyšovat pozadí anebo může interferovat se stanovovanými PTE. Nosné prvky v této technice bývají často poměrně vzácné kovy (gadolinium, zirkonium, thalium, či dysprosium). Oproti tomu druhá varianta, která je bez nosného prvku, eliminuje možné ovlivňování analýzy výše uvedenými způsoby. Prekoncentrační faktory (PF) se pohybují u této techniky v řádech stovek. Asi nejrozšířenější prekoncentrační technikou je však extrakce do pevné fáze (SPE). Tato technika je velmi populární, o čemž svědčí i její rozmanité portfolio modifikací. V této práci jsou kromě běžné extrakce do pevné fáze s elucí zmíněny i metody extrakce bez eluce, to znamená, že zachycené ionty PTE jsou analyzovány přímo v matici pevné fáze. Mezi tyto techniky se řadí disperzní extrakce pevnou fází (DSPE), disperzní mikroextrakce pevnou fází (DMSPE), či disperzní magnetická mikroextrakce pevnou fází (DM- μ SPE), která využívá i vlastností magnetického pole k prekoncentraci. U této prekoncentrační techniky také bývá velmi oblíbena detekce pomocí nedestruktivní techniky rentgenofluorescenční spektrometrie (XRF). Poslední studovanou prekoncentrační technikou je extrakce kapalina-kapalina (LLE). Tato technika využívá vlastností rozpouštědel nebo iontových kapalin k separaci a prekoncentraci iontů kovů z původních roztoků na základě rozdělení iontů prvků mezi dvě navzájem nemísitelné kapaliny. Obdobou této techniky je tzv. disperzní mikroextrakce z kapaliny do kapaliny (DLLME), kdy se do vzorku kromě rozpouštědla přidává i chelatační činidlo a dispergátor nebo se dá využít iontové kapaliny jako extrakčního činidla, poté tato technika bývá označována zkratkou IL-DLLME. Zajímavou variantou extrakce kapalina-kapalina je mikroextrakce ztuhlé plovoucí organické kapky (SFOD-DLLME), která využívá vlastností organického rozpouštědla měnit skupenství (na pevné) za lehce dosažitelných podmínek (změna teploty). Tato prekoncentrační technika dosahuje detekčních limitů na úrovni ng/l. Všeobecně v těchto pracech byl velmi často studován vliv pH a interferentů na účinnost prekoncentrační techniky a také byly studovány prekoncentrační faktory (PF) pro jednotlivé prvky. Po vzoru těchto prací byla v praktické části věnována pozornost právě těmto parametrům.

V další části této práce jsou popsány nejběžnější instrumentální techniky, které jsou hojně využívány pro stanovení PTE v environmentální analýze. Přesněji se jedná o hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), plamenovou atomovou absorpční spektrometrii (FAAS) a rentgenofluorescenční analýzu (XRF), na kterou je kladen větší fokus, jelikož byla použita při experimentech. V teoretické části jsou také přiblíženy nejčastěji používané přírodní sorbenty, jakými jsou celulóza a chitosan. Tyto přírodní sorbenty mají nízkou sorpční kapacitu a z toho důvodu bývají často využívány jejich modifikace, díky kterým je sorpční kapacita výrazně zlepšena. Další nevýhodou těchto přírodních sorbentů je jejich nestálost v celém rozsahu pH. Z toho důvodu je také představen agar jako vhodnější sorpční

materiál, který účinně zachytává PTE do své struktury pomocí koordinačních a iontových interakcí a zároveň jej není třeba modifikovat a jeho vlastnosti nejsou limitovány hodnotou pH. Z toho důvodu byl agar zvolen a podrobně studován v praktické části jako prekoncentrační medium. Tento přírodní polysacharid není využíván pro prekoncentraci PTE tak často jako například zmíněné přírodní sorbenty, grafen, celulóza, silikagel a jeho modifikace nebo kopolymery styrenu a divinylbenzenu a díky tomu přispívá k inovativnosti této práce.

V experimentální části je popsána postupná optimalizace prekoncentračního postupu s využitím agaru a přenosného rentgenofluorescenčního analyzátoru. Nejprve bylo recalibrací měřícího přístroje dosaženo výrazně lepších mezí detekce (LOD) na přenosném rentgenofluorescenčním analyzátoru (pXRF) EDXRF Delta Professional X pro jednotlivé prvky, přesněji došlo u arsenu ke snížení z 5,35 mg/l na 1,03 mg/l; u kadmia ke snížení ze 17,04 mg/l na 4,53 mg/l; u chromu ke snížení z 7,19 mg/l na 1,48 mg/l; u mědi ke snížení z 4,26 mg/l na 1,02 mg/l; u niklu ke snížení z 2,85 mg/l na 1,04 mg/l; u olova ke snížení z 3,05 mg/l na 1,09 mg/l a nakonec u zinku ke snížení z 2,82 mg/l na 1,07 mg/l. Celkově se dá říci, že provedením recalibrace se snížily meze detekce jednotlivých kovů v závislosti na typu kovu dvaapůlkrát až pětkrát.

Dále byla vybrána optimální varianta XRF měřící kyvety, tak aby se celý prekoncentrační proces dal provést v jedné a té samé XRF kyvetě, která byla následně měřena na pXRF. Díky této optimalizaci bylo zajištěno, že nedojde ke ztrátě analytu, která by mohla být způsobena přeléváním roztoků nebo přesypáváním nabobtnaného agarového gelu. Byla provedena i optimalizace množství agaru, tak aby byla zaručena relativní rychlost prekoncentrační techniky a zároveň dosaženo dobré návratnosti analyzovaných PTE.

Nezbytné bylo také zjistit vliv pH na hodnotu prekoncentračního faktoru, pro stanovení hodnoty pH, při které je prekoncentrační faktor nejvyšší. Neboť při nejvyšší hodnotě prekoncentračního faktoru (PF) se dá dosáhnout nejnižších mezí detekce pro daný prvek. Bylo zjištěno, že nejlepšími hodnotami PF je u všech prvků shodně dosaženo při hodnotě pH rovnající se jedné. Právě při této hodnotě byly zjištěny nejvyšší hodnoty PF, a to pro arsen 246, pro kadmium 108, pro chrom 316, pro měď 396, pro nikl 445, pro olovo 92 a pro zinek 328. Na základě zjištěných PF a mezí detekce pXRF byly stanoveny meze detekce prekoncentrační techniky. Tato prekoncentrační technika, která využívá agar ve spojení s přenosným rentgenofluorescenčním analyzátozem, byla pojmenována jako metodika „agar-pXRF“. Meze detekce metodiky agar-pXRF byly stanoveny pro arsen 4,2 µg/l, pro kadmium 42,1 µg/l, pro chrom 4,7 µg/l, pro měď 2,6 µg/l, pro nikl 2,3 µg/l, pro olovo 11,8 µg/l a pro zinek 3,3 µg/l.

Stanovené meze detekce prekoncentrační techniky agar-pXRF byly úspěšně ověřeny na referenčním materiálu odpadní vody. Zde bylo dosaženo výborných výsledků, které potvrdily, že metoda agar-pXRF funguje správně a dává dostatečně přesné hodnoty koncentrací PTE i na úrovni stopových koncentrací. Nutno zmínit, že bez provedení prekoncentrace by tyto hodnoty přístroj Delta Professional X nezměřil, neboť jsou výrazně pod detekčním limitem tohoto zařízení. Další důležitý poznatek je, že v případě kadmia, které bylo v referenčním materiálu v koncentraci, která byla pod stanovenou hodnotou LOD metody agar-pXRF, správně tak nedošlo k jeho detekci. I tato skutečnost poukazuje na správně stanovené hodnoty prekoncentračních faktorů.

Dalším studovaným aspektem byla použitelnost vyvinuté prekoncentrační metody agar-pXRF v terénu se standardním vybavením mobilní chemické laboratoře HZS ČR. Bylo zjištěno, že vybavení v mobilní laboratoři dostačuje k provedení analýzy v prostorech mobilní laboratoře ve výjezdovém voze. Koncentrace vybraných kovů v kontrolních vzorcích byly také ověřeny na laboratorním plamenovém atomovém absorpčním spektrometru (FAAS). Po následném vyhodnocení externí laboratoří, která připravila tyto vzorky a znala přesné koncentrace prvků v dodaných vzorcích, provedla vyhodnocení pomocí statistického parametru z skóre. Bylo zjištěno, že všechny stanovené koncentrace jsou podle parametru z skóre $|z| \leq 2,0$,

a proto je lze považovat za vyhovující. Zároveň bylo zjištěno, že výsledky stanovené v terénu pomocí prekoncentrační techniky agar-pXRF jsou ve velmi dobré shodě s výsledky stanovenými v laboratoři na laboratorním přístroji FAAS.

Pomocí vyvinuté techniky byly v terénu analyzovány vzorky z reálných zásahů Hasičského záchranného sboru. Jednalo se o vzorky vod, které vznikly při likvidaci požárů bateriových úložišť domácích fotovoltaických systémů. Při porovnání naměřených koncentrací PTE se dá konstatovat, že uvolnění rizikových kovů do hasební vody ve velké míře závisí na typu, velikosti baterie, množství použité hasební vody a rozsahu požáru baterií.

O inovativnosti této práce napovídá fakt, že agar jakožto přírodní polysacharid v podstatě nebyl předtím použit jako prekoncentrační medium, i když podle výsledků této práce dosahuje velmi dobrých vlastností (stálost v celém rozsahu pH, vysoké prekoncentrační faktory, snadná manipulace, zanedbatelné matricové efekty při XRF analýze a nízké ekonomické náklady na analýzu i celkově na instrumentaci). Zároveň prekoncentrační technika agar-pXRF dosahuje velmi dobrých mezí detekce, o čemž napovídá fakt, že na přístroji, který běžně měří v jednotkách mg/l lze úspěšně stanovit koncentrace řádově nižší, které se běžně stanovují na sofistikovaných analytických instrumentacích, např. typu hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). To by mohlo být přínosné nejen pro HZS ČR, ale i pro jiné státní instituce, které disponují mobilní chemickou laboratoří, jako jsou například Armáda ČR nebo Celní správa ČR. Prekoncentrační technika agar-pXRF splňuje požadavky dnes velmi populární „green analytical chemistry“, neboť při prekoncentraci nejsou použity žádná organická rozpouštědla a je využíván přírodní materiál agar. Další přínos této práce je, že dosud nebyly v žádném vědeckém článku sledovány koncentrace rizikových kovů v odpadních vodách při požáru bateriových úložišť. Z výsledků této práce vyplývá, že tyto koncentrace mohou mít v případě úniku do vodních ploch negativní vliv na životní prostředí. Neboť legislativní limity v ČR pro odpadní vody v závislosti na typu kovu se pohybují v desítkách $\mu\text{g/l}$, zatím co stanovené koncentrace u těchto odpadních vod byly v řádech stovek $\mu\text{g/l}$ až jednotek mg/l. Využití této techniky je samozřejmě možné i při dalších situacích, např. při požárech elektromobilů, velkých průmyslových bateriových úložišť, při úniku pesticidních přípravků s obsahem arsenu nebo při havarijních situacích například v metalurgickém průmyslu s únikem rizikových kovů do životního prostředí.

Jak ukazují stanovené koncentrace rizikových kovů v reálných vzorcích, mohlo by se jednat o nový antropogenní zdroj těchto kovů do životního prostředí. Jelikož Hasičský záchranný sbor Jihomoravského kraje doposud nedisponuje laboratorní instrumentací typu ICP-MS, tak tato metoda byla zpracována do formy standardního operačního postupu a bude tuto techniku nahrazovat. Jako velmi přínosné je i zjištění, že tato technika se dá použít na stanovení rizikových kovů v půdách po jejich předechozí mineralizaci v kyselině dusičné, která byla vyhodnocena jako nejvhodnější, z důvodu možných překryvů spektrálních linií při použití kyselin s obsahem chloru.

Velké poděkování patří Hasičskému záchrannému sboru Jihomoravského kraje, který umožnil využití přenosného mobilního přístroje a výjezdové techniky k vývoji této zcela nové metodiky stanovení stopových koncentrací rizikových prvků. Dále HZS poskytl vzorky z reálných událostí, které byly analyzovány pomocí optimalizovaného postupu prekoncentrační techniky agar-pXRF. Nutno podotknout, že poskytnuté reálné vzorky byly z oblasti problematiky, které doposud není obecně věnována dostatečná pozornost.

9 LITERATURA

- [1] BLOISE, A.; FUOCO, I.; VESPASIANO, G.; PARISI, F.; LA RUSSA, M.F. et al., 2024. Assessing potentially toxic elements (PTEs) content in asbestos and related groundwater: A review of the levels detected. Online. *Science of The Total Environment*. Roč. 955. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.177116>. [cit. 2025-02-08].
- [2] SALEHI, Fatemeh; SHARAFI, Saeed; KAZEMI, Ali a ESMAEILBEIGI, Milad, 2024. Unveiling hidden threats: Assessing the risks of potentially toxic elements (PTEs) in contaminated fish of the Anzali Wetland. Online. *Regional Studies in Marine Science*. Roč. 79. ISSN 23524855. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2024.103853>. [cit. 2025-02-08].
- [3] GUL, Nida; KHAN, Bushra; KHAN, Aqib Hassan Ali; NAWAZ, Taufiq; WAHID, Fazli et al., 2024. A novel assessment of potentially toxic elements (PTEs) in water and sediment samples from the Indus River, Pakistan: An ecological risk assessment approach. Online. *Marine Pollution Bulletin*. Roč. 205. ISSN 0025326X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2024.116657>. [cit. 2025-02-08].
- [4] CHEN, Li; FANG, Linchuan; YANG, Xing; LUO, Xiaosan; QIU, Tianyi et al., 2024. Sources and human health risks associated with potentially toxic elements (PTEs) in urban dust: A global perspective. Online. *Environment International*. Roč. 187. ISSN 01604120. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2024.108708>. [cit. 2025-02-08].
- [5] KINUTHIA, Geoffrey K.; NGURE, Veronica; BETI, Dunstone; LUGALIA, Reuben; WANGILA, Agnes et al., 2020. Levels of heavy metals in wastewater and soil samples from open drainage channels in Nairobi, Kenya: community health implication. Online. *Scientific Reports*. Roč. 10, č. 1. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65359-5>. [cit. 2024-12-10].
- [6] QUANSAH, Reginald; ARMAH, Frederick Ato; ESSUMANG, David Kofi; LUGINAAH, Isaac; CLARKE, Edith et al., 2015. Association of Arsenic with Adverse Pregnancy Outcomes/Infant Mortality: A Systematic Review and Meta-Analysis. Online. *Environmental Health Perspectives*. Roč. 123, č. 5, s. 412-421. ISSN 0091-6765. Dostupné z: <https://doi.org/10.1289/ehp.1307894>. [cit. 2024-12-08].
- [7] SHARAFI, Kiomars; YUNESIAN, Masud; NODEHI, Ramin Nabizadeh; MAHVI, Amir Hossein a PIRSAHEB, Meghdad, 2019. A systematic literature review for some toxic metals in widely consumed rice types (domestic and imported) in Iran: Human health risk assessment, uncertainty and sensitivity analysis. Online. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Roč. 176, s. 64-75. ISSN 01476513. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.03.072>. [cit. 2025-01-15].
- [8] TÓTH, G.; HERMANN, T.; DA SILVA, M.R. a MONTANARELLA, L., 2016. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. Online. *Environment International*. Roč. 88, s. 299-309. ISSN 01604120. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.017>. [cit. 2025-01-15].
- [9] GENCHI, Giuseppe; CAROCCI, Alessia; LAURIA, Graziantonio; SINICROPI, Maria Stefania a CATALANO, Alessia, 2020. Nickel: Human Health and Environmental Toxicology. Online. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. Roč. 17, č. 3. ISSN 1660-4601. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ijerph17030679>. [cit. 2024-12-11].
- [10] ANGRAND, Ruth C.; COLLINS, Geoffrey; LANDRIGAN, Philip J. a THOMAS, Valerie M., 2022. Relation of blood lead levels and lead in gasoline: an updated systematic review. Online. *Environmental Health*. Roč. 21, č. 1. ISSN 1476-069X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1186/s12940-022-00936-x>. [cit. 2024-12-11].

- [11] ZHITKOVICH, Anatoly, 2011. Chromium in Drinking Water: Sources, Metabolism, and Cancer Risks. Online. *Chemical Research in Toxicology*. 2011-10-17, roč. 24, č. 10, s. 1617-1629. ISSN 0893-228X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/tx200251t>. [cit. 2024-12-08].
- [12] GEREFENS, Dugasa a TEJU, Endale, 2019. Determination of Some Selected Heavy Metals in Water, *Oreochromis niloticus* and *Labeobarbus intermedius* Samples from Abaya and Chamo Lakes. Online. *Food Science and Quality Management*. Dostupné z: <https://doi.org/10.7176/FSQM/83-05>. [cit. 2025-01-15].
- [13] TRAVEN, Luka; MARINAC-PUPAVAC, Sandra; ŽURGA, Paula; LINŠAK, Željko; ŽEŽELJ, Sandra Pavičić et al., 2023. Arsenic (As), copper (Cu), zinc (Zn) and selenium (Se) in northwest Croatian seafood: A health risks assessment. Online. *Toxicology Reports*. Roč. 11, s. 413-419. ISSN 22147500. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2023.10.012>. [cit. 2025-01-16].
- [14] PAN, Li-bo; MA, Jin; WANG, Xian-liang a HOU, Hong, 2016. Heavy metals in soils from a typical county in Shanxi Province, China: Levels, sources and spatial distribution. Online. *Chemosphere*. Roč. 148, s. 248-254. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.049>. [cit. 2025-01-15].
- [15] LV, Jianshu; LIU, Yang; ZHANG, Zulu a DAI, Bin, 2014. Multivariate geostatistical analyses of heavy metals in soils: Spatial multi-scale variations in Wulian, Eastern China. Online. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Roč. 107, s. 140-147. ISSN 01476513. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.05.019>. [cit. 2025-01-15].
- [16] LU, Anxiang; WANG, Jihua; QIN, Xiangyang; WANG, Kaiyi; HAN, Ping et al., 2012. Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China. Online. *Science of The Total Environment*. Roč. 425, s. 66-74. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.03.003>. [cit. 2025-01-15].
- [17] ZHAO, Long; XU, Yafei; HOU, Hong; SHANGGUAN, Yuxian a LI, Fasheng, 2014. Source identification and health risk assessment of metals in urban soils around the Tanggu chemical industrial district, Tianjin, China. Online. *Science of The Total Environment*. Roč. 468-469, s. 654-662. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.094>. [cit. 2025-01-15].
- [18] XIA, Xinghui; CHEN, Xi; LIU, Ruimin a LIU, Hong, 2011. Heavy metals in urban soils with various types of land use in Beijing, China. Online. *Journal of Hazardous Materials*. Roč. 186, č. 2-3, s. 2043-2050. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.104>. [cit. 2025-01-15].
- [19] SHI, Guitao; CHEN, Zhenlou; XU, Shiyuan; ZHANG, Ju; WANG, Li et al., 2008. Potentially toxic metal contamination of urban soils and roadside dust in Shanghai, China. Online. *Environmental Pollution*. Roč. 156, č. 2, s. 251-260. ISSN 02697491. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.02.027>. [cit. 2025-01-15].
- [20] LU, Ying; ZHU, Feng; CHEN, Jie; GAN, Haihua a GUO, Yanbiao, 2007. Chemical fractionation of heavy metals in urban soils of Guangzhou, China. Online. *Environmental Monitoring and Assessment*. Roč. 134, č. 1-3, s. 429-439. ISSN 0167-6369. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9634-1>. [cit. 2025-01-15].
- [21] PFLEIDERER, Sebastian; ENGLISCH, Michael a REITER, Rainer, 2012. Current state of heavy metal contents in Vienna soils. Online. *Environmental Geochemistry and Health*. Roč. 34, č. 6, s. 665-675. ISSN 0269-4042. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10653-012-9485-8>. [cit. 2025-01-15].
- [22] KUMAR, Vinod; SHARMA, Anket; KAUR, Parminder; SINGH SIDHU, Gagan Preet; BALI, Aditi Shreeya et al., 2019. Pollution assessment of heavy metals in soils of India

- and ecological risk assessment: A state-of-the-art. Online. *Chemosphere*. Roč. 216, s. 449-462. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.066>. [cit. 2025-01-15].
- [23] REIMANN, Clemens a DE CARITAT, Patrice, 2017. Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. Online. *Science of The Total Environment*. Roč. 578, s. 633-648. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.010>. [cit. 2025-01-15].
- [24] MIHOČOVÁ, S. Kontaminace vybraných lokalit Ostravy těžkými kovy. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 62 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.
- [25] JOLAOSHO, Toheeb Lekan; ELEGBEDE, Isa Olalekan; NDIMELE, Prince Emeka; MEKULEYI, Gabriel Olarinde; OLADIPUPO, Ibrahim Olawale et al., 2023. Comprehensive geochemical assessment, probable ecological and human health risks of heavy metals in water and sediments from dredged and non-dredged Rivers in Lagos, Nigeria. Online. *Journal of Hazardous Materials Advances*. Roč. 12. ISSN 27724166. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100379>. [cit. 2025-01-15].
- [26] HAHN, Jens; OPP, Christian; EVGRAFOVA, Alevtina; GROLL, Michael; ZITZER, Nina et al., 2018. Impacts of dam draining on the mobility of heavy metals and arsenic in water and basin bottom sediments of three studied dams in Germany. Online. *Science of The Total Environment*. Roč. 640-641, s. 1072-1081. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.295>. [cit. 2025-01-15].
- [27] LI, Rui; TANG, Xianqiang; GUO, Weijie; LIN, Li; ZHAO, Liangyuan et al., 2020. Spatiotemporal distribution dynamics of heavy metals in water, sediment, and zoobenthos in mainstream sections of the middle and lower Changjiang River. Online. *Science of The Total Environment*. Roč. 714. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136779>. [cit. 2025-01-15].
- [28] BEHBAHANI, Mohammad; TAPEH, Nasim Akbari Ghareh; MAHYARI, Mojtaba; POURALI, Ali Reza; AMIN, Bahareh Golrokh et al., 2014. Monitoring of trace amounts of heavy metals in different food and water samples by flame atomic absorption spectrophotometer after preconcentration by amine-functionalized graphene nanosheet. Online. *Environmental Monitoring and Assessment*. Roč. 186, č. 11, s. 7245-7257. ISSN 0167-6369. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3924-1>. [cit. 2025-01-15].
- [29] DENG, Dongyan; ZHENG, Chengbin; HOU, Xiandeng a WU, Lan, 2015. Application of Preconcentration and Separation Techniques in Atomic Fluorescence Spectrometry. Online. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2015-06-02, roč. 50, č. 8, s. 678-705. ISSN 0570-4928. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/05704928.2015.1065498>. [cit. 2024-12-24].
- [30] FERREIRA, S, J DEANDRADE, M KORN, et al. Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2007, 145(3), 358-367 [cit. 2019-04-23]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.03.077. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407004451>
- [31] KORN, Maria das Graças A.; DE ANDRADE, Jailson B.; DE JESUS, Djane S.; LEMOS, Valfredo A.; BANDEIRA, Marcus L.S.F. et al., 2006. Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review. Online. *Talanta*. 2006-03-15, roč. 69, č. 1, s. 16-24. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.10.043>. [cit. 2025-01-16].
- [32] GOUDA, Ayman A.; EL SHEIKH, Ragaa; HASSAN, Wafaa S.; GOUDA, Nancy a KHADRAJY, Hameeda A., 2022. A new carrier element-free coprecipitation method

- with 3-benzyl-4-p-nitrobenzylidenamino-4,5-dihydro-1,2,4-triazole-5-thiol for separation, preconcentration, and determination of some metal ions in water and food samples. Online. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2022-12-28, roč. 102, č. 18, s. 6270-6281. ISSN 0306-7319. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1807971>. [cit. 2024-12-24].
- [33] MABROUK, Marmar; MOUSTAFA, Ahmed H.; GOUDA, Ayman A.; MOHAMED, Hager E.; ALSHEHRI, Ali M. et al., 2023. Utilizing a newly developed carrier element free coprecipitation method for preconcentration and quantification of Co(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) in environmental samples. Online. *Talanta Open*. Roč. 8. ISSN 26668319. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talo.2023.100275>. [cit. 2024-12-24].
- [34] BAHADIR, Zekeriyya; BULUT, Volkan Numan; OZDES, Duygu; DURAN, Celal; BEKTAS, Hakan et al., 2014. Separation and preconcentration of lead, chromium and copper by using with the combination coprecipitation-flame atomic absorption spectrometric determination. Online. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Roč. 20, č. 3, s. 1030-1034. ISSN 1226086X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.039>. [cit. 2024-12-24].
- [35] BULUT, Volkan Numan; DEMIRCI, Hamit; OZDES, Duygu; GUNDOGDU, Ali; BEKIRCAN, Olcay et al., 2016. A novel carrier element-free co-precipitation method for separation/preconcentration of lead and cadmium ions from environmental matrices. Online. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. Roč. 35, č. 6, s. 1709-1715. ISSN 1944-7442. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/ep.12422>. [cit. 2024-12-24].
- [36] AMALY, Noha; EL-MOGHAZY, Ahmed Y.; EWEIDA, Basant; PANDEY, Pramod K. a SUN, Gang, 2023. Development of sulfonated and aminated poly (ethylene-vinyl alcohol) nanofibrous membrane as a solid phase extraction matrix for trace metal ions preconcentration from dairy wastewater for direct ICP-OES analyses. Online. *Reactive and Functional Polymers*. Roč. 184. ISSN 13815148. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105519>. [cit. 2024-12-24].
- [37] GUPTA, Vinod K. a SALEH, Tawfik A., 2013. Sorption of pollutants by porous carbon, carbon nanotubes and fullerene - An overview. Online. *Environmental Science and Pollution Research*. Roč. 20, č. 5, s. 2828-2843. ISSN 0944-1344. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1524-1>. [cit. 2024-12-24].
- [38] GUIMARÃES, Leonardo B.; TEIXEIRA, Leonardo S. G.; AMORIM, Fabio A. C. a DIAS, Fabio de S., 2023. Solid phase extraction combined with energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for multielement determination. Online. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2023-09-14, roč. 58, č. 8, s. 545-561. ISSN 0570-4928. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/05704928.2022.2066687>. [cit. 2024-12-25].
- [39] HOKKANEN, Sanna; BHATNAGAR, Amit a SILLANPÄÄ, Mika, 2016. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. Online. *Water Research*. Roč. 91, s. 156-173. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008>. [cit. 2025-02-03].
- [40] FARUK, Omar; BLEDZKI, Andrzej K.; FINK, Hans-Peter a SAIN, Mohini, 2012. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. Online. *Progress in Polymer Science*. Roč. 37, č. 11, s. 1552-1596. ISSN 00796700. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>. [cit. 2025-02-03].
- [41] PEI, Xiaopeng; GAN, Lan; TONG, Zhaohui; GAO, Haiping; MENG, Shanyu et al., 2021. Robust cellulose-based composite adsorption membrane for heavy metal removal. Online. *Journal of Hazardous Materials*. Roč. 406. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124746>. [cit. 2025-02-03].
- [42] CHEN, Xi; HUANG, Zhi; LUO, Si-Yuan; ZONG, Min-Hua a LOU, Wen-Yong, 2021. Multi-functional magnetic hydrogels based on *Millettia speciosa* Champ residue

- cellulose and Chitosan: Highly efficient and reusable adsorbent for Congo red and Cu²⁺ removal. Online. *Chemical Engineering Journal*. Roč. 423. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130198>. [cit. 2025-02-03].
- [43] SUN, Junhua; HU, Riming; ZHAO, Xiuxian; LIU, Teng a BAI, Zhushuang, 2024. A novel chitosan/cellulose phosphonate composite hydrogel for ultrafast and efficient removal of Pb(II) and Cu(II) from wastewater. Online. *Carbohydrate Polymers*. Roč. 336. ISSN 01448617. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.122104>. [cit. 2025-02-03].
- [44] ANIRUDHAN, T.S.; NIMA, J. a DIVYA, P.L., 2013. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions by glycidylmethacrylate-grafted-densified cellulose with quaternary ammonium groups. Online. *Applied Surface Science*. Roč. 279, s. 441-449. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.134>. [cit. 2025-02-03].
- [45] KASIRI, Masoud B., 2019. Application of chitosan derivatives as promising adsorbents for treatment of textile wastewater. Online. *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*. S. 417-469. ISBN 9780081024911. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102491-1.00014-9>. [cit. 2025-02-03].
- [46] EDO, Great Iruoghene; NDUDI, Winifred; ALI, Ali B.M.; YOUSIF, Emad; ZAINULABDEEN, Khalid et al., 2025. Chitosan: An overview of its properties, solubility, functional technologies, food and health applications. Online. *Carbohydrate Research*. Roč. 550. ISSN 00086215. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2025.109409>. [cit. 2025-02-03].
- [47] VIDAL, R. R. L. a MORAES, J. S., 2019. Removal of organic pollutants from wastewater using chitosan: a literature review. Online. *International Journal of Environmental Science and Technology*. Roč. 16, č. 3, s. 1741-1754. ISSN 1735-1472. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2061-8>. [cit. 2025-02-03].
- [48] ZHANG, Yizhong; LIN, Shanchun; QIAO, Junqin; KOŁODYŃSKA, Dorota; JU, Yongming et al., 2018. Malic acid-enhanced chitosan hydrogel beads (mCHBs) for the removal of Cr(VI) and Cu(II) from aqueous solution. Online. *Chemical Engineering Journal*. Roč. 353, s. 225-236. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.143>. [cit. 2025-02-03].
- [49] MEDINA, Rujji P.; NADRES, Enrico T.; BALLESTEROS, Florencio C. a RODRIGUES, Debora F., 2016. Incorporation of graphene oxide into a chitosan-poly(acrylic acid) porous polymer nanocomposite for enhanced lead adsorption. Online. *Environmental Science: Nano*. Roč. 3, č. 3, s. 638-646. ISSN 2051-8153. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C6EN00021E>. [cit. 2025-02-03].
- [50] UPADHYAY, Utkarsh; SREEDHAR, I.; SINGH, Satyapaul A.; PATEL, Chetan M. a ANITHA, K.L., 2021. Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents. Online. *Carbohydrate Polymers*. Roč. 251. ISSN 01448617. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117000>. [cit. 2025-02-03].
- [51] DOGENSKI, Mirelle; NAVARRO-DÍAZ, Helmut J.; DE OLIVEIRA, J. Vladimir a FERREIRA, Sandra Regina Salvador, 2020. Properties of starch-based aerogels incorporated with agar or microcrystalline cellulose. Online. *Food Hydrocolloids*. Roč. 108. ISSN 0268005X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106033>. [cit. 2025-01-17].
- [52] QIAO, Dongling; LI, Hao; SHI, Wenjuan; LU, Jieyi; ZHANG, Liang et al., 2022. Increasing agar content improves the sol-gel and mechanical features of starch/agar binary system. Online. *Carbohydrate Polymers*. Roč. 278. ISSN 01448617. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118906>. [cit. 2025-01-17].

- [53] PIAZZA, L. a BENEDETTI, S., 2010. Investigation on the rheological properties of agar gels and their role on aroma release in agar/limonene solid emulsions. Online. Food Research International. Roč. 43, č. 1, s. 269-276. ISSN 09639969. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.09.026>. [cit. 2025-01-17].
- [54] HASHEMI, Payman; BOROUMAND, Jafar a FAT'HI, Mohammad Reza, 2004. A dual column system using agarose-based adsorbents for preconcentration and speciation of chromium in water. Online. Talanta. Roč. 64, č. 3, s. 578-583. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.03.035>. [cit. 2025-01-17].
- [55] Tantray, J. A., Mansoor, S., Wani, R. F. C., & Nissa, N. U. (2023). Chapter 38 - Preparation of nutrient agar media. In Basic Life Science Methods (pp. 159–162). Academic Press.
- [56] BASSAND, C.; VERIN, J.; LAMATSCH, M.; SIEPMANN, F. a SIEPMANN, J., 2022. How agarose gels surrounding PLGA implants limit swelling and slow down drug release. Online. Journal of Controlled Release. Roč. 343, s. 255-266. ISSN 01683659. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2022.01.028>. [cit. 2025-01-17].
- [57] ZHAO, Jingkun; SUN, Ce; LI, Haiyan; DONG, Xu a ZHANG, Xiaodong, 2020. Studies on the physicochemical properties, gelling behavior and drug release performance of agar/ κ -carrageenan mixed hydrogels. Online. International Journal of Biological Macromolecules. Roč. 154, s. 878-887. ISSN 01418130. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.087>. [cit. 2025-01-17].
- [58] BASHA, Syed Ilias; GHOSH, Somnath; VINOTHKUMAR, K.; RAMESH, B.; KUMARI, P. Hema praksh et al., 2020. Fumaric acid incorporated Ag/agar-agar hybrid hydrogel: A multifunctional avenue to tackle wound healing. Online. Materials Science and Engineering: C. Roč. 111. ISSN 09284931. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110743>. [cit. 2025-01-17].
- [59] Scopus, 2021. Online. Scopus. Dostupné z: <https://www.scopus.com/search/form.uri?display=basic#basic>. [cit. 2021-05-12].
- [60] MARGUÍ, E.; QUERALT, I. a DE ALMEIDA, E., 2022. X-ray fluorescence spectrometry for environmental analysis: Basic principles, instrumentation, applications and recent trends. Online. Chemosphere. Roč. 303. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135006>. [cit. 2025-01-17].
- [61] MARGUÍ, E.; ZAWISZA, B. a SITKO, R., 2014. Trace and ultratrace analysis of liquid samples by X-ray fluorescence spectrometry. Online. TrAC Trends in Analytical Chemistry. Roč. 53, s. 73-83. ISSN 01659936. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.09.009>. [cit. 2025-01-17].
- [62] FRAHM, Ellery; MONNIER, Gilliane F.; JELINSKI, Nicolas A.; FLEMING, Edward P.; BARBER, Brian L. et al., 2016. Chemical soil surveys at the Bremer Site (Dakota county, Minnesota, USA): Measuring phosphorous content of sediment by portable XRF and ICP-OES. Online. Journal of Archaeological Science. Roč. 75, s. 115-138. ISSN 03054403. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jas.2016.10.004>. [cit. 2025-01-17].
- [63] COHEN, David R.; COHEN, Emma J.; GRAHAM, Ian T.; SOARES, Georgia G.; HAND, Suzanne J. et al., 2017. Geochemical exploration for vertebrate fossils using field portable XRF. Online. Journal of Geochemical Exploration. Roč. 181, s. 1-9. ISSN 03756742. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.06.012>. [cit. 2025-01-17].
- [64] SINNESAEEL, Matthias; DE WINTER, Niels J.; SNOECK, Christophe; MONTANARI, Alessandro a CLAEYS, Philippe, 2018. An integrated pelagic carbonate multi-proxy study using portable X-ray fluorescence (pXRF): Maastrichtian strata from the Bottaccione Gorge, Gubbio, Italy. Online. Cretaceous Research. Roč. 91, s. 20-32. ISSN 01956671. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2018.04.010>. [cit. 2025-01-17].

- [65] DA SILVA, A.C.; TRIANTAFYLLOU, A. a DELMELLE, N., 2023. Portable x-ray fluorescence calibrations: Workflow and guidelines for optimizing the analysis of geological samples. Online. *Chemical Geology*. Roč. 623. ISSN 00092541. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121395>. [cit. 2025-01-17].
- [66] ČERNOHORSKÝ, Tomáš. Rentgenfluorescenční analýza. In: *RMI analytical & testing instruments*. Lázně Bohdaneč, 2018 [cit. 2019-04-14].
- [67] BAS Rudice. Ruční ED-XRF spektrometr DELTA: Uživatelský manuál [online]. In Rudice, [cit. 2019-04-14].
- [68] SBÍRKA INTERNICH AKTŮ ŘÍZENÍ GENERÁLNÍHO ŘEDITELE HASIČSKÉHO ZÁCHRANNÉHO SBORU ČESKÉ REPUBLIKY: SIAŘ GŘ č. 49/2016: Pokyn generálního ředitele Hasičského záchranného sboru ČR ze dne 29.11.2016, kterým se stanoví působnost a úkoly chemických laboratoří Hasičského záchranného sboru České republiky, 2016. S. 1-8
- [69] SBÍRKA INTERNICH AKTŮ ŘÍZENÍ GENERÁLNÍHO ŘEDITELE HASIČSKÉHO ZÁCHRANNÉHO SBORU ČESKÉ REPUBLIKY: SIAŘ GŘ č. 6/2017: Pokyn generálního ředitele Hasičského záchranného sboru ČR ze dne 31.1.2017, kterým se vydává Řád chemické služby Hasičského záchranného sboru České republiky, 2017. S. 1-84.
- [70] SÝKORA, Jiří a KOMENDOVÁ, Renata, 2024. Field determination of trace concentrations of hazardous metals in waters by portable EDXRF. Online. *Environmental Monitoring and Assessment*. Roč. 196, č. 12, s. 1-19. ISSN 0167-6369. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10661-024-13412-5>. [cit. 2025-02-11].
- [71] YAMINI, Yadollah a SAFARI, Meysam, 2018. Modified magnetic nanoparticles with catechol as a selective sorbent for magnetic solid phase extraction of ultra-trace amounts of heavy metals in water and fruit samples followed by flow injection ICP-OES. Online. *Microchemical Journal*. Roč. 143, s. 503-511. ISSN 0026265X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.08.018>. [cit. 2025-01-17].
- [72] RAMUTSHATSHA-MAKHWEDZHA, Denga; MBAYA, Richard; MAVHUNGU, Mapula Lucey a NOMNGONGO, Philiswa N., 2022. Ultrasonic assisted dispersive-solid phase extraction for preconcentration of trace metals in wastewater samples. Online. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Roč. 10, č. 5. ISSN 22133437. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108187>. [cit. 2025-01-17].
- [73] ZERGUI, Anissa; ALEDEH, Muhammad a HAMAD, Salah, 2022. Metallic profile of Zamzam water: Determination of minerals, metals and metalloids by ICP-MS. Online. *Journal of Trace Elements and Minerals*. Roč. 2. ISSN 27730506. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jtemin.2022.100031>. [cit. 2025-01-17].
- [74] HEIDEN, E. S.; GORE, D. B. a STARK, S. C., 2010. Transportable EDXRF analysis of environmental water samples using Amberlite IRC748 ion-exchange preconcentration. Online. *X-Ray Spectrometry*. Roč. 39, č. 3, s. 176-183. ISSN 0049-8246. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/xrs.1244>. [cit. 2025-01-17].
- [75] NAKANO, Kazuhiko; OKUBO, Kenta a TSUJI, Kouichi, 2009. Preconcentration of environmental waters by agar for XRF analysis. Online. *Powder Diffraction*. Roč. 24, č. 2, s. 135-139. ISSN 0885-7156. Dostupné z: <https://doi.org/10.1154/1.3132596>. [cit. 2025-01-17].
- [76] TOPUZ, Berrin a MACIT, Mustafa, 2011. Solid phase extraction and preconcentration of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) in environmental samples on chemically modified Amberlite XAD-4 with a proper Schiff base. Online. *Environmental Monitoring and Assessment*. Roč. 173, č. 1-4, s. 709-722. ISSN 0167-6369. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1417-4>. [cit. 2025-01-16].

- [77] KHAN, Mansoor; YILMAZ, Erkan; SEVINC, Basak; SAHMETLIOGLU, Ertugrul; SHAH, Jasmin et al., 2016. Preparation and characterization of magnetic allylamine modified graphene oxide-poly(vinyl acetate-co-divinylbenzene) nanocomposite for vortex assisted magnetic solid phase extraction of some metal ions. Online. *Talanta*. Roč. 146, s. 130-137. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.08.032>. [cit. 2025-01-16].
- [78] Application sheet: Alpha Series™ portable XRF technology for analysis of arsenic and lead in soil., 2005. Online. Innov-X Systems.
- [79] ČSN ISO 13528:2023 (010248), Statistické metody používané při zkoušení způsobilosti mezilaboratorním porovnáváním, 2023.
- [80] ČSN EN ISO/IEC 17043:2023 (015264), Posuzování shody – Obecné požadavky na kompetenci poskytovatelů zkoušení způsobilosti, 2023.
- [81] Kump, P., Necemer, M., & Kupnic, P. (2005). Development of the quantification procedures for in situ XRF analysis. In situ applications of X ray fluorescence techniques. IAEA-TECDOC-1456, 217-229.
- [82] BLANCHET-CHOUINARD, Guillaume a LARIVIÈRE, Dominic, 2018. Determination of Pb in environmental samples after cloud point extraction using crown ether. Online. *Talanta*. Roč. 179, s. 300-306. ISSN 00399140. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.11.015>. [cit. 2025-01-16].
- [83] EL MORABET, Rachida; BARHAZI, Larbi; BOUHAFI, Soufiane; DAHIM, Mohammed Abdullah; KHAN, Roohul Abad et al., 2024. Water quality, heavy metal contamination and health risk assessment of surface water bodies of Mohammedia prefecture, Morocco. Online. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*. Roč. 6, s. 33-41. ISSN 25901826. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2023.12.002>. [cit. 2025-01-17].
- [84] LE, Thang Viet a NGUYEN, Binh Thanh, 2024. Heavy metal pollution in surface water bodies in provincial Khanh Hoa, Vietnam: Pollution and human health risk assessment, source quantification, and implications for sustainable management and development. Online. *Environmental Pollution*. Roč. 343. ISSN 02697491. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.123216>. [cit. 2025-01-17].
- [85] LENORMAND, Éloïse; KUSTNER, Coralie; COMBROUX, Isabelle; BOIS, Paul a WANKO, Adrien, 2022. Diagnosing trace metals contamination in ageing stormwater constructed wetlands by portable X-ray Fluorescence Analyzer (pXRF). Online. *Science of The Total Environment*. Roč. 844. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157097>. [cit. 2025-01-17].
- [86] MELQUIADES, F.L.; PARREIRA, P.S.; APOLONI, C.R.; SILVA, W.D. a LOPES, F., 2011. Quantification of metals in river water using a portable EDXRF system. Online. *Applied Radiation and Isotopes*. Roč. 69, č. 2, s. 327-333. ISSN 09698043. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.09.021>. [cit. 2025-01-17].
- [87] ZACHÁRY, Dóra; JORDAN, Gyozo; VÖLGYESI, Péter; BARTHA, András a SZABÓ, Csaba, 2015. Urban geochemical mapping for spatial risk assessment of multisource potentially toxic elements — A case study in the city of Ajka, Hungary. Online. *Journal of Geochemical Exploration*. Roč. 158, s. 186-200. ISSN 03756742. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.07.015>. [cit. 2025-01-17].
- [88] KOZELKA, Petr a HOMOLA, Miroslav, 2024. V Brně hořelo velké bateriové úložiště. Online. *Novinky.cz*. Dostupné z: <https://www.novinky.cz/clanek/krimi-v-brne-horelo-velke-bateriove-uloziste-40476889>. [cit. 2025-01-17].
- [89] IVÁNEK, Lukáš, 2023. Požár fotovoltaiky v Brně: problém s baterií způsobil škodu za tři sta tisíc. Online. *Brněnský deník.cz*. Dostupné

- z: <https://brnensky.denik.cz/pozary/brno-slatina-pivodova-ulice-pozar-hasici-baterie-fotovoltaika.html>. [cit. 2025-01-17].
- [90] VRLÁK, Marek, 2023. Předběžná škoda po červnovém požáru ve Ždánicích je 300 milionů korun. Online. ČT24. Dostupné z: <https://ct24.ceskatelevize.cz/clanek/regiony/predbezna-skoda-po-cervnovem-pozaru-ve-zdanicich-je-300-milionu-korun-4023>. [cit. 2025-01-17].
- [91] THAKUR, Diksha; DUBEY, Neeti Prakash a SINGH, Rajvinder, 2024. A Review on Spike and Recovery Method in Analytical Method Development and Validation. Online. Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2024-10-02, roč. 54, č. 7, s. 2053-2071. ISSN 1040-8347. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/10408347.2022.2152275>. [cit. 2025-01-17].
- [92] XU, Jun; ZHU, Ling-Ying; SHEN, Hong; ZHANG, Hong-Mei; JIA, Xiao-Bin et al., 2012. A critical view on spike recovery for accuracy evaluation of analytical method for medicinal herbs. Online. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. Roč. 62, s. 210-215. ISSN 07317085. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2011.12.034>. [cit. 2025-01-17].
- [93] HELD, Marcel; TUCHSCHMID, Martin; ZENNEGG, Markus; FIGI, Renato; SCHREINER, Claudia et al., 2022. Thermal runaway and fire of electric vehicle lithium-ion battery and contamination of infrastructure facility. Online. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Roč. 165. ISSN 13640321. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112474>. [cit. 2025-01-17].
- [94] HU, Ziming; YU, Biying; DAIGO, Ichiro; TAN, Jinxiao; SUN, Feihu et al., 2024. Circular economy strategies for mitigating metals shortages in electric vehicle batteries under China's carbon-neutral target. Online. Journal of Environmental Management. Roč. 352. ISSN 03014797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120079>. [cit. 2025-01-17].
- [95] Vyhláška č. 252/2004 Sb. ve znění pozdějších předpisů: Vyhláška, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, 2004.

10 PŘÍLOHY

10.1 Životopis

Ing. Jiří Sýkora

ZÁKLADNÍ INFORMACE

Jméno a příjmení: Jiří Sýkora
Datum narození: 05. 06. 1993
Národnost: česká
E-mail: siky.07@seznam.cz

ZAMĚSTNÁNÍ

od 3/2018 **Hasičský záchranný sbor Jihomoravského kraje,**
pracoviště: Chemická a radiologická laboratoř HZS JmK, Tišnov
pracovní pozice: vrchní komisař – analytická činnost

od 5/2017 **Hasičský záchranný sbor Jihomoravského kraje,**
pracoviště: Chemická a radiologická laboratoř HZS JmK, Tišnov
pracovní pozice: komisař – analytická činnost

VZDĚLÁNÍ

2017 - doposud **Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická**
(doktorské studium) *obor:* Chemie a technologie ochrany životního prostředí

2015 - 2017 **Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická**
(magisterské studium) *obor:* Chemie a technologie ochrany životního prostředí
zakončeno: Státní závěrečnou zkouškou z chemie ochrany životního prostředí a technologie ochrany životního prostředí.

2012 - 2015 **Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická**
(bakalářské studium) *obor:* Chemie a technologie ochrany životního prostředí
zakončeno: Státní závěrečnou zkouškou z technologie ochrany životního prostředí, anorganické, organické a analytické chemie.

PEDAGOGICKÁ ČINNOST

Praktikum z analytické chemie I
Praktikum z analytické chemie II
Analytické metody v praxi

ZAHRANIČNÍ STÁŽE

2022	Bundeswehr University Mnichov; Německo
2019	Vídeň a Tritolwerk; Rakousko
2018	Hohenau an der March; Rakousko

KURZY

2024	Absolvování pokračovacího kurzu na „servis detektorů Honeywell“
2022	Absolvování pokračovacího kurzu na „servis detektorů Honeywell“ Absolvování kurzu „radiační ochrany – Z“
2020	Absolvování pokračovacího kurzu na „servis detektorů Honeywell“
2019	Absolvování kurzu „Interpretace vibračních spekter“ Absolvování kurzu „stanovení NEL a EL ve vodách a půdách“
2018	Absolvování kurzu „MassHunter pro GC/MS“ Absolvování kurzu „Základy ED-XRF spektrometrie“ Absolvování kurzu „Využití ED-XRF spektrometrie ve forenzní analýze“
2017	Absolvování kurzu na „servis detektorů Honeywell“ Absolvování kurzu „vzorkování“.
2012	Absolvování kurzu „prezenční dovednosti“. Absolvování kurzu „projektové řízení“.

JAZYKOVÉ ZNALOSTI

Anglický jazyk	středně pokročilý (B1)
Německý jazyk	středně pokročilý

10.2 Prezentace na odborných konferencích

- 2022** SÝKORA, Jiří a Pavel KUKLETA. *Intervention in an apartment with the presence of dangerous substances*. In: Hazmat Protect 2022. Milín, 2022, s. 160-163. ISBN 978-80-11-01902-0.
- KUKLETA, Pavel a Jiří SÝKORA. *10 tons of inappropriately stored dangerous substances in the family house in Nedvědice*. In: Book of abstracts: Hazmat Protect 2022. Milín, 2022, s. 26. ISBN 978-80-11-01902-0.
- SÝKORA, KOMENDOVÁ. *Preconcentration technique for determination of hazardous metals in wastewater*. XXIII. Mezinárodní konference o separační chemii a analýze toxických látek. Lázně Bohdaneč, ČR: MV – GŘ HZS ČR, s. 121-124. Institut ochrany obyvatelstva Lázně Bohdaneč, 2022. ISBN: 978-80-7616-136-8.
- SÝKORA, Jiří; HRDLIČKA, Jan a KIRSCH, David. *Bílé prášky tak trochu jinak*. XXIII. Mezinárodní konference o separační chemii a analýze toxických látek. Lázně Bohdaneč, ČR: MV – GŘ HZS ČR, s. 125-135. Institut ochrany obyvatelstva Lázně Bohdaneč, 2022. ISBN: 978-80-7616-136-8.
- 2021** SÝKORA, KOMENDOVÁ. *Wastewater preconcentration method for the determination of legislation limits of cadmium, arsenic, zinc, copper, nickel, chromium and lead employing portable ED-XRF*. Sborník abstraktu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2021. s. 61-62. ISBN: 978-80-214-6002-7.
- 2020** SÝKORA J., KOMENDOVÁ R. *Prekoncentrační metoda rizikových kovů za využití agaru*. Chémia a technológie pre život 22. celoslovenská študentská vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou organizovaná v online formáte. Bratislava: Slovenská chemická knižnica, 2020. ISBN: 978-80-8208-042-4.
- 2019** SÝKORA, J. *Prekoncentrační techniky pro stanovení rizikových kovů a jejich aplikace v praxi*. In: 21. celoslovenská študentská vedecká konferencia: Chémia a technológie pre život. Bratislava: Slovenská chemická knižnica, 2019, s. 463. ISBN 978-80-8208-015-8.
- KUKLETA, P.; SÝKORA, J; ZAPLETAL, J.; RACEK, S. *Zkušenosti s analýzou pevných a kapalných látek u zásahu jednotek hasičského záchranného sboru ČR a rizika spojená s použitím detekčních prostředků*. Sborník příspěvků. Brno, ČR: Expert Forensic Science 2019, 2019. s. 497-505. ISBN: 978-80-214-5708-9.
- 2018** SÝKORA, J.; KOMENDOVÁ, R. *The use of ion exchangers for preconcentration of platinum group metals*. Book of Abstracts. Brno, ČR: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, 2018. s. 52. ISBN: 978-80-214-5488-0.
- KUKLETA, P.; SÝKORA, J; ZAPLETAL, J.; RACEK, S. *Zkušenosti s analýzou plynů u zásahu jednotek hasičského záchranného sboru ČR a rizika spojená s použitím detekčních prostředků na plyny*. Sborník příspěvků. Brno, ČR: Expert Forensic Science 2018, 2018. s. 532-538. ISBN: 978-80-214-5600-6.
- 2017** SÝKORA, J.; KOMENDOVÁ, R. *Využití iontoměníčů pro prekoncentraci platinových kovů*. Studenti pro Jihomoravský kraj 2017. Brno, ČR: Lipka, 2017. s. 28. ISBN: 978-80-88212-09-6.

10.3 Seznam publikací

Publikace 1

SÝKORA, Jiří a KOMENDOVÁ, Renata, 2024. Field determination of trace concentrations of hazardous metals in waters by portable EDXRF. Online. *Environmental Monitoring and Assessment*. Roč. 196, č. 12. ISSN 0167-6369. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10661-024-13412-5>.

Publikace 2

JEŽEK, S.; SYKORA, J. a KOMENDOVÁ, R., 2024. Determination of platinum and palladium released from autocatalysts in soil samples from different-sized urban agglomerations. Online. *International Journal of Environmental Science and Technology*. Roč. 21, č. 5, s. 5203-5218. ISSN 1735-1472. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s13762-023-05345-2>.