

ABSTRAKT

Předložená bakalářská práce se zabývá studiem pyrotechnických složí a jejich vlivu na zdraví a životní prostředí. Je zde vysvětlena podstata a skladba používaných pyrotechnických složí. Při hoření těchto složí se do ovzduší uvolňuje velké množství různých sloučenin, toxických či netoxických. V práci byla prozkoumána problematika toxicity vybraných alkalických kovů, kovů alkalických zemina a ostatních škodlivých kovů. Konkrétně byly zkoumány slože s obsahem vysoce toxických prvků jako Ba, As, Pb a Cd. Při hoření pyrotechnických složí obsahujících tyto prvky se toxické látky dostanou nejdříve do ovzduší a pak se mokřým či suchým spadem dostanou do ostatních složek životního prostředí. Tyto sloučeniny mají různorodý negativní dopad jak na člověka, tak na životní prostředí a ostatní živočichy.

ABSTRACT

The submitted bachelor thesis deals with the study of pyrotechnic compositions and their influence on the health and environment. It explains the nature and ingredients used in pyrotechnic compositions. During burning these compositions release different compounds, toxic or non-toxic into the atmosphere in large quantities. In this work the issue of toxicity of selected alkali, alkaline earth metals and the other harmful metals was explored. The pyrotechnic compositions containing Ba, As, Pb and Cd were investigated in more detail. When burning the pyrotechnic compositions release noxious substances into the air first. Then these substances reach due to wet or dry transport mechanism the other components of the environment and mix with them. These compounds have diverse negative effects both on humans and the environment and other animals.

KLÍČOVÁ SLOVA

Pyrotechnika, životní prostředí, pyrotechnické slože, toxické sloučeniny, baryum, olovo

KEYWORDS

Pyrotechnics, environment, pyrotechnic compositions, toxic compounds, barium, lead

KALÁBKOVÁ, M. *Environmentální aspekty pyrotechnických složí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 43 s. Vedoucí bakalářské práce prof. RNDr. Zdeněk Friedl, CSc.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych velmi poděkovat prof. RNDr. Zdeňku Friedlovi, CSc., za odbornou pomoc a psychickou podporu při vypracování bakalářské práce.

OBSAH

1. ÚVOD	6
2. CÍLE PRÁCE	7
3. TEORETICKÁ ČÁST	8
3.1. Pyrotechnické slože	8
3.1.1. Oxidační činidla	8
3.1.2. Hořlavé látky (Paliva)	13
3.1.2.1. Kovové	13
3.1.2.2. Nekovové	15
3.1.2.3. Organické	17
3.1.3. Pojiva	18
3.2. Pyrotechnické slože s obsahem Pb, Bi, Cu a As	19
3.2.1. Krekující světličky	19
3.2.2. Slože s obsahem arsenu	19
3.2.3. Slože s obsahem antimonu	20
3.3. Toxikologie pyrotechnických složí	21
3.3.1. Alkalické kovy	21
3.3.2. Kovy alkalických zemin	23
3.3.3. Těžké kovy	24
3.4. Legislativa pyrotechnických výrobků EU	28
3.5. Experimentální ekotoxikologická měření	29
3.5.1. Chloristany	29
3.5.2. Baryum, arsen	31
3.5.3. Olovo, kadmium	37
4. ZÁVĚR	39
5. POUŽITÁ LITERATURA	40
Seznam použitých zkratk	43

1. Úvod

Počátky pyrotechniky se datují přibližně do 8. století našeho letopočtu, kdy čínští alchymisté připravili černý střelný prach. Kolem roku 1000 byly v Číně vyrobeny první rakety a již začátkem 13. století jsou odpalovány první ohňostroje při příležitosti příchodu nového čínského roku. Do Evropy se černý prach dostal ve 14. století a byl určen výhradně pro vojenské účely. První ohňostroje jsou v Evropě odpalovány v Itálii v průběhu 15. století a to opět při církevních nebo celonárodních oslavách. Do Anglie se "italské" ohňostroje dostávají přes Francii a první zdokumentovaný ohňostroj proběhl za přítomnosti královny Alžběty I. v roce 1572.

V následujících 200 letech se ustálilo složení černého prachu na 75% KNO_3 , 15% dřevného uhlí a 10% síry. S ohledem na poměrně nízkou teplotu hoření pyrotechnických složí obsahujících KNO_3 a spektrální charakteristiky draslíku, byly barevné efekty bombastických barokních ohňostrojů poměrně chudé: dostupná byla pouze bílá a žlutá barva (díky K a Na sloučenin), doprovázená zlatým třpytem hořících dřevěných pilin.

Zásadní změnu v pyrotechnice způsobil Bertholletův objev chlorečnanů kolem roku 1780. Jejich použitím jako oxidovadel se zvýšila teplota hoření a současně se chlorečnany staly účinnými donory chloru pro barevné slože. Význam chloridů kovů pro barvení plamene lze ilustrovat na dusičnanu barnatém. Samotný $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ hoří bílým světlem díky ionizovaným molekulám BaO a BaOH . Na druhé straně $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ poskytuje krásné zelené světlo díky ionizovaným molekulám BaCl . Ještě jasnějších barev bylo dosaženo v druhé polovině 19. století přidáním hořčíku do pyrotechnických složí, které způsobilo ještě další zvýšení teploty hoření.

Kromě toxických barnatých sloučenin byly do pyrotechnických složí přidávány ještě další toxické sloučeniny s cílem dosáhnout jak změny zabarvení plamene, tak také ovlivnit průběh hoření. Pro dosažení modré barvy byl používán acetoarsenitan měďnatý $3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{AcO})_2$ nebo také hydrogenarsenitan měďnatý CuHAsO_3 . Široce byl používán tetrasulfid tetraarsenitý (realgar) As_4S_4 jako hořlavá součást tzv. "červené směsi" s chlorečnanem draselným pro plnění větších petard a dělbuchů. Jako katalyzátor hoření složí obsahujících chloristan draselný byl používán v množství 4-5% dichroman draselný $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Velmi intenzivní zelenou barvu poskytuje při hoření chroman barnatý BaCrO_4 , patří však mezi extrémně karcinogenní látky. Patrně největšího rozšíření doznal jako oxidovadlo oxid olovnato-olovičitý Pb_3O_4 , který ve směsi s magnaliem hoří pulzním mechanismem za tvorby charakteristického cracklingového efektu.

Environmentální dopady hoření pyrotechnických složí mohou být tedy závažné a celá problematika si vyžaduje podrobné studium jak vlastních směsí, tak kontaminace složek životního prostředí.

2. Cíle práce

Formou literární rešerše pyrotechnické literatury a databázového systému Chemical Abstracts (SciFinder) shromáždit informace o složení pyrotechnických složí se zřetelem na toxicitu jednotlivých komponent. Hlavní pozornost věnovat třem základním polutantům: chloristanům (KClO_4), barnatým solím ($\text{Ba(NO}_3)_2$) a oxidům olova (PbO , PbO_2 , Pb_3O_4).

Z publikovaných výsledků environmentálních studií prachových částic vznikajících během ohňostrojů globálně posoudit používání Ba a Pb v pyrotechnických složích. Nálezy konfrontovat s vydanou evropskou normou ČSN EN 14035, která zakazuje při výrobě pyrotechniky používat jakékoliv sloučeniny olova.

3. Teoretická část

3.1. Pyrotechnické slože

Pyrotechnické slože jsou klasifikovány jako výbušniny. Slož je tvořena hořlavinami, oksysličovadly a dalšími látkami.

Materiály, které jsou používány v této oblasti mohou být klasifikovány z hlediska použití a skladování takto: - materiály tvořící slože (okysličovadla, barviva ...)

- pojiva

- materiály používané jako pomocné látky při výrobě

3.1.1. Oksidační činidla

Oksidační činidla jsou obvykle bohatá na sloučeniny s vysokým obsahem kyslíku, které se při středně vysokých teplotách rozkládají za současného uvolňování kyslíku. Musí být snadno dostupné v čisté formě, v požadovaném objemu a za rozumnou cenu. Za vlhka by měly vykazovat neutrální reakce. Měly by být stabilní v širokém teplotním rozmezí (minimálně do 100 ° C), a přesto při vyšších teplotách snadno rozložitelné za uvolnění kyslíku. Pro chemii pyrotechniku se dají využít pouze záporné ionty (anionty), které obvykle obsahují vysokoenergetické vazby Cl-O nebo N-O [1].

NO_3^- dusičnanový ion

ClO_4^- chloristanový ion

O^{2-} oxidový ion

ClO_3^- chlorečnanový ion

CrO_4^{2-} chromanový ion

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dichromanový ion

Dusičnan draselný (KNO_3)

Nejstarší pevné oksidační činidlo. Je často používaný pro vysokoenergetické směsi. Jeho výhodou je lehká dostupnost za nízkou cenu, nízká hygroskopicitata a relativně snadné použití na výrobu zápalných směsí. Jeho hořlavost souvisí s nízkou teplotou tání ledku (334 °C). Má vysoký obsah kyslíku (39,6 %), a při vysoké teplotě se rozkládá [1] dle rovnice (1)



Tato reakce je silně endotermická, s hodnotou $\Delta H = 18,03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{KNO}_3$, což znamená že musí být používán spolu s vysokoenergetickými palivy k dosažení velké rychlosti hoření. Když je smísen s jednoduchým organickým palivem, jako je např. laktóza, tak se dusičnan draselný rozloží jen na dusitan draselný KNO_2 , rovnice (2)



S dobrým palivem, jako je uhlí nebo aktivní kovy, dusičnan draselný velmi dobře hoří. Jeho použití k barvení plamene je omezené, především díky nízkým reakčním teplotám.

Do těchto směsí může být přidán hořčík pro zvýšení teploty (a tedy i intenzity světla), ale barevnost je snížena bílým aerosolem MgO [1]. Další vlastností dusičnanu draselného je, že sám o sobě není výbušný a to ani k velmi silným impulsům [2].

Chlorečnan draselný (KClO₃)

Jedno z nejlepších a jistě nejdiskutovanějších běžných oxidačních činidel je chlorečnan draselný KClO₃. Je to bílá krystalická látka s nízkou hygroscopicitou a obsahem kyslíku 39,2% hmotnosti. Je připravován elektrolýzou ze solí chlóru [1].

Chlorečnan draselný byl použit k prvnímu úspěšnému barvení plamene v polovině 19. století a i dnes se široce používá. A to při barvení kouře, výrobě petard, kapslí do dětských pistolí, a barevných ohňostrojů [1].

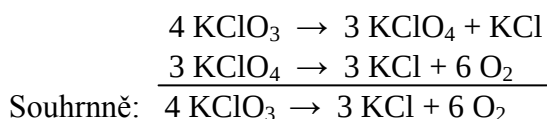
Nicméně, chlorečnan draselný byl dříve příčinou velkého množství vážných nehod při výrobě zábavné pyrotechniky a je třeba s ním zacházet s velkou opatrností, pokud je vůbec jeho používání povoleno. Důrazně se doporučuje použití ostatních oxidačních činidel, pokud se dá očekávat požadovaný pyrotechnický efekt [1].

Sloučeniny chlorečnanu draselného jsou docela náchylné k náhodnému vznícení, obzvláště pokud je přítomna síra. Chlorečnano-fosforečné sloučeniny jsou také velmi reaktivní, takže s nimi může být pracováno pouze pokud jsou alespoň trochu vlhké. Vysoká nebezpečnost sloučenin KClO₃ byla postupně zjištěna na konci 19. století a v roce 1894 bylo v Anglii zakázáno použití všech chlorečnano-sírných sloučenin. Továrny v USA také velice omezily produkci chlorečnanu draselného v mnoha podobách. V Číně se ale pokračuje v používání chlorečnanu draselného v petardách a barevných složích. Detaily o jejich bezpečnostních opatřeních nejsou známá avšak je známo několik nehod, které se staly v jejich továrnách za poslední roky [1].

Hned několik faktorů přispívá k nestabilitě sloučenin obsahujících chlorečnan draselný. První z nich je nízký bod tání a nízká teplota rozkladu oxidačního činidla. Prakticky hned po roztátí, se chlorečnan draselný rozpadá podle rovnice (3)



Tato reakce je poměrně rychlá a při teplotách nad 500 °C se stává její průběh prudkým. Průběžné vytváření chloristanu draselného bylo zaznamenáno při teplotách právě nad bodem tání za jeho současného rozkladu na chlorid a kyslík [3].



Rozkladná reakce chlorečnanu draselného je mezi běžnými oxidačními činidly poměrně vzácná, protože je exotermická, hodnota reakčního tepla je přibližně $\Delta H = -2,53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Zatímco většina ostatních oxidačních činidel vyžaduje pro svůj rozklad přímý přísun tepla, chlorečnan draselný se rozpadá na KCl a O₂ za současného uvolňování tepla. Toto teplo může vést k podstatnému urychlení reakce a zároveň zapálení směsí chlorečnanu draselného s minimem vnějšího přísunu energie [1].

Chlorečnan draselný je obzvláště citlivý když je smíchán se sírou, která je nízko tavitelným palivem (119 °C). Je také velmi citlivý když ho zkombinujeme s lehce

tavitelnými organickými sloučeninami, a jsou pozorovány nízké zápalné teploty u většiny těchto sloučenin. Vyšší zápalné teploty mají pouze směsi KClO_3 s kovy, tyto směsi pak mají vyšší teploty tání odpovídající pevnějším krystalickým mřížkám těchto tuhých paliv. Nicméně tyto sloučeniny jsou poměrně citlivé na zapálení díky jejich vnitřní produkci tepla, a tudíž by měly být považovány za poměrně nebezpečné. Zápalné teploty pro některých sloučenin KClO_3 jsou dány v následující tabulce:

Tabulka 3.1

Zápalné teploty směsí chlorečnanu draselného s palivy (°C)

Palivo	Zápalná teplota stechiometrických směsí
Laktóza $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	195
Síra	220
Šelak	250
Dřevěné uhlí	335
Práškový hořčík	540
Práškový hliník	785
Uhlík	890

Zápalné teploty (s odchylkou ± 50 °C) jsou závislé na experimentálních podmínkách, velikosti vzorku, rychlosti ohřevu atd.

Chlorečnan draselný je skutečně unikátní látka. Shimizu uvedl, že žádné jiné oxidační činidlo ho nemůže překonat v rychlosti hoření, jednoduchosti zapálení nebo efektivnosti při použití minimálního množství směsi [2]. Patří také mezi nejlepší oxidační činidla pro výrobu barevných plamenů. Nejbližší náhradou je chloristan amonný [1].

Chloristan draselný (KClO_4)

Tato sloučenina má postupně nahradit chlorečnan draselný (KClO_3) jako hlavní oksylichovadlo v civilní pyrotechnice. Jeho bezpečnost je daleko vyšší než u chlorečnanu draselného, i když stále musí být používána všechna bezpečnostní opatření. Směsi chloristanu zejména s kovovým palivem, jako je hliník, mohou mít výbušné vlastnosti, zvláště když jsou ve velkém množství [1].

Chloristan draselný je bílá nehydroskopická látka s teplotou tání (610 °C), což je podstatně vyšší než je teplota tání chlorečnanu draselného (356 °C). Při vysokých teplotách dochází k jeho rozkladu na chlorid draselný a plynný kyslík [1], rovnice (4)



Tato reakce je mírně exotermická ($\Delta H = 0,16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [2]. A je při ní silně produkován kyslík. KClO_4 obsahuje 46,2 % aktivního kyslíku, čímž je nejvíce výhodnou látkou pro použití v pyrotechnice [1].

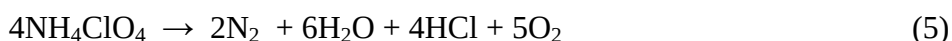
Vzhledem k jeho vysoké teplotě tání a mírně exotermickému rozkladu, chloristan draselný tvoří směsi, které jsou méně citlivé na teplo, tření, a náraz než směsi s KClO_3 [2]. Chloristan draselný lze použít ve složích barvicích plamen (např. kombinace s dusičnanem

strontnatým pro červenou barvu), ve složích vytvářejících jak zvukové (s hliníkem v tzv. "flash powder"), tak světelné efekty (zábleskové směsi s hořčíkem) [1].

Chloristan amonný (NH_4ClO_4)

Nedávno objevené oxidační činidlo, pro použití v pyrotechnice. Byla objevena možnost použití chloristanu amonného jako tuhých raketových paliv a paliv v pyrotechnickém průmyslu. Samotný raketoplán spotřebuje při zážehu přibližně dva milionů liber tuhého paliva. Tuhé raketové palivo se skládá z 70% chloristanu amonného, 16% hliníku a 14% organického polymeru [1].

Chloristan amonný prochází při zahřívání spoustou chemických reakcí a při 200 °C se objevují navíc i rozkladné reakce. Rozkládá se ještě před teplotou tání, takže se při reakci nepřevádí do kapalného, ale rovnou do plynného stavu [2]. Rozklad je popsán rovnicí (5)



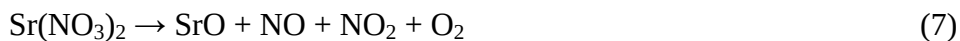
Tato rovnice odpovídá vzniku 80g (2,5 molů) plynného kyslíku na 2 moly (235 gramů) NH_4ClO_4 , přičemž vzniká 34% aktivního kyslíku (oproti 39,2% při reakci s KClO_3 a 46,2% s KClO_4). Rozkladná reakce (6) je údajně při teplotách nad 350 °C mnohem složitější [1].



Směsi chloristanu amonného s palivy mohou produkovat při zapálení velmi vysoké teploty, a chlorovodík vznikající během reakce může pomoci při výrobě barev. Tyto dva faktory dělají z chloristanu amonného dobré oxidační činidlo pro složité barvící plamen [1].

Dusičnan strontnatý $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

Tato sloučenina se používá zřídka, pouze jako oxidační činidlo ve směsích, ale je často kombinován s chloristanem draselným ve směsích červeně barvících plamen. Je to bílá krystalická pevná látka s teplotou tání asi 570 °C. Je poněkud hygroskopický, takže je třeba se vyhnout použití tohoto materiálu, když je zvlhlý. V blízkosti jeho bodu tání se dusičnan strontnatý rozkládá podle rovnice (7) [1].



Při této rozkladné reakci vzniká jako meziprodukt dusitan strontnatý $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$, a v popelu směsi s nízkou teplotou plamene lze nalézt podstatné množství dusitanů [2]. Při vyšších teplotách reakce, probíhá rozklad podle rovnice (8) [1].



Tato reakce je silně endotermická, s reakční teplotou ($\Delta H = 21,99 \text{ kJ} \cdot \text{g}$), a to odpovídá obsahu aktivního kyslíku 37,7%. Tento vysokoteplotní proces, který je charakteristický pro směsi obsahující hořčík nebo jiná "horká" paliva, zanechává pouze malé množství popela [1].

Dusičnan barnatý $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Dusičnan barnatý je bílá, krystalická, nehydropická látka s bodem tání asi 592 °C. Je běžně používán jako hlavní oxidační činidlo ve směsích zeleně barvících plamen a tvořících zlaté jiskry. Běžně se používá ve směsi s chloristanem draselným. Při vysokých reakčních teplotách se dusičnan barnatý rozkládá podle rovnice (9)



Tato reakce odpovídá obsahu 30,6% aktivního kyslíku. Při nižších reakčních teplotách, se dusičnan barnatý rozkládá na oxidy dusíku (NO a NO_2) namísto plynného dusíku, stejně jako dusičnan strontnatý [2].

Směsi s obsahem dusičnanu barnatého jako jediné oxidační činidlo se obvykle vyznačují vysokou zápalnou teplotou, oproti směsím dusičnanu draselného a chlorečnanu draselného. Vysoké zápalné teploty způsobují vyšší teplotu tání dusičnanu barnatého [1].

Ostatní oxidační činidla

Dusičnan sodný NaNO_3

Je to látka bezbarvá, bílá, šedá nebo lehce zbarvená do žluta nebo do hněda, průhledná, skelně lesklá. Má téměř dvakrát větší rozpustnost než dusičnan strontnatý. Práškový dusičnan sodný je získáván drcením jeho krystalů [2].

Dusičnan sodný sám o sobě neexploduje ani při silném podnětu. Ale velmi dobře hoří ve směsi se šelakem v hmotnostním poměru 10:2, za vzniku kapek kapalného dusičnanu sodného na povrchu hořící směsi. Dále také velmi dobře hoří ve směsi s hořčíkem v hmotnostním poměru 6:4, kdy se dokonale rozloží, nevznikají ani kapičky ani jiskry. Toto je vynikající vlastnost, kterou nemá žádná jiná sloučenina. Dusičnan sodný poskytuje intenzivní žluté světlo a dříve byl používán pro osvětlení. Směs dusičnanu sodného a červeného fosforu je více citlivá na mechanické podněty než směs dusičnanu draselného a červeného fosforu. Prvotní vzplanutí nebo explozi způsobí vliv kovu na kov. V případě železa a pyritu neexploduje, ale jen hoří, s pyritem a hliníkem je obtížné ho zapálit. Směsi dusičnanu sodného a střelného prachu jsou velmi hořlavé a proto musí být při jeho používání přijata preventivní opatření, aby se zabránilo požáru [2].

Oxid železitý (hematit, Fe_2O_3)

Používá se v některých směsích, kde jsou žádoucí vysoké zápalné teploty značné množství roztavené strusky (a nedostatek plynného produktu). Reakce hoření termitové slože (10)



Je příkladem tohoto typu reakce, a může být použit k pyrotechnickému svařování. Teplota tání oxidu železitého je 1565 °C a zápalná teplota těchto směsí je nad 800 °C. Bývá dosažena reakční teplota asi 2400 °C a je uvolněno teplo kolem $\Delta H = 226 \text{ J}$ [1,2].

Oxid olovičitý PbO_2

Oxid olovičitý je tmavě hnědá krystalická látka. Krystalická forma má tetragonální strukturu. Vzhledem k vysokému oxidačnímu stupni atomu olova je mimořádně silným oksyločivadlem [4].

Oxid olovnato-olovičitý Pb_3O_4

Oxid olovnato-olovičitý je primárně používán v cracklingových složích. Tyto složky jsou velmi citlivé, explozivní a jedovaté. Proto je ve skutečnosti jednou z nejvíce nebezpečných látek běžně používaných v moderní pyrotechnice. Alternativní cracklingovou směsí je směs oxidu bismutitého, která je méně jedovatá, ale jeho vysoká cena omezuje jeho využití. Spolu s fero-siliciem tvoří minium tzv. "červený termit" [5].

Zásaditý uhličitan bismutitý $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$

Je to žlutá až bílo-žlutá prášková látka. Používá se nejčastěji v cracklingových složích, jako náhrada jedovatého oxidu olovnato-olovičitého a oxidu bismutitého [6].

Oxid měďnatý CuO

Je to černá prášková látka. Používá se nejčastěji v modře hořících složích a v cracklingových složích [7].

3.1.2. Paliva

Kromě oxidačních činidel pyrotechnické směsi obsahují také palivo, nebo dárce elektronů, který reaguje s uvolněným kyslíkem za vzniku oxidovaných produktů a tepla. Toto teplo umožní vznik mnoha možných efektů jako je barva, záblesk, světlo, kouř nebo hluk [1].

3.1.2.1. Kovová

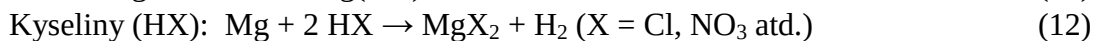
Hliník Al

Je to po hořčíku nejrozšířenější kovové palivo. Hliník je přiměřeně finančně dostupný, lehký, stabilní při skladování a je k dispozici v různých tvarech a velikostech. Může být použit k dosažení různých efektů. Práškový hliník je používán ve dvou formách, šupinkovitý hliník, který je leskle stříbrný a obsahuje malé ploché plátky, a atomizovaný hliník, který je bílo-šedý a obsahuje kulatá nebo elipsovité zrníčka [1,2].

Hliník má teplotu tání $660\text{ }^\circ\text{C}$ a teplotu varu přibližně $2500\text{ }^\circ\text{C}$. Jeho spalné teplo je $\Delta H = 1,77\text{ kJ} \cdot \text{g}$. Hliník je na vzduchu chemicky stabilní, protože jeho povrch je pokryt filmem oxidu hlinitého, který ho chrání před korozi. Je také stabilní ve vodě nebo slabých kyselinách při pokojové teplotě, protože v takovém případě je jeho povrch potažen filmem hydroxidu hlinitého [1,2].

Hořčík Mg

Hořčík je velmi reaktivní kov a je dobrým palivem za výhodných podmínek. Je oxidováno vlhkým vzduchem za vzniku hydroxidu hořečnatého $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a ochotně reaguje s kyselinami, včetně slabých kyselin jako ocet (5% kyselina octová) a kyselina boritá. Níže jsou uvedeny reakce hořčíku s vodou a kyselinami (HX) [1].



Také amonné ionty, NH_4^+ jsou dostatečně kyselé aby reagovaly s kovovým hořčíkem. Proto by chloristan amonný a další amonné soli neměly být používány s hořčíkem, pokud povrch kovu není potažen lněným olejem, parafinem nebo podobným materiálem [1].

Hořčík má spalné teplo $\Delta H = 1,41 \text{ kJ} \cdot \text{g}$, teplotu tání 649°C a nízkou teplotu varu 1107°C . Jeho nízká teplota varu umožňuje přebytku hořčíku ve směsi se vypařovat a hořet se vzdušným kyslíkem a tím poskytovat dodatečné teplo (a světlo) v osvětlovacích složích. Žádné přidané teplo není třeba k oxidační reakci hořčíku s atmosférickým kyslíkem, takže lze získat velké množství tepla začleněním hořčíku do pyrotechnických složek [1].

Magnalium

V poslední době v pyrotechnice je vysoce populárním materiálem 1:1 slitina hořčíku a hliníku zvaná Magnalium. Bylo zjištěno, že tento materiál je pevným roztokem Al_3Mg_2 v Al_2Mg_3 , s teplotou tání při 460°C [2]. Tato sloučenina je podstatně pevnější než kovový hliník zkombinovaný s dusíkatými solemi a se slabými kyselinami reaguje mnohem pomaleji než kovový hořčík. Proto nabízí výhodu vyšší stability než oba materiály z nichž je vytvořen [1].

Magnalium je často využíváno v zábavné pyrotechnice k dosažení atraktivních bílých jisker a praskacího efektu. Také bylo zjištěno, že může být dosaženo větvcího se efektu jisker použitím magnalia se střelným prachem. Hoří plynule v kombinaci s chlorečnany nebo chloristany a produkuje vynikající plamen a malé množství jisker. S dusičnany však magnalium nehoří hladce, ale vibračně a to zejména s dusičnanem barnatým nebo dusičnanem strontnatým. Proto je obtížné použít tuto sloučeninu pro osvětlování. Ale je používána jako materiál produkující jiskry nebo světličky s vibračním hořením [2].

Železo Fe

Železo ve formě jemných pilin dobře hoří a může být použito pro efekt zajímavých zlatých jisker, jako například v prskavce. Malé procento uhlíku v oceli způsobuje praskající efekt při hoření železných částecek ve vzduchu jisker a to díky plynnému oxidu uhličitému. Železné piliny jsou ale docela nestabilní při skladování. Ony se totiž na vlhkém vzduchu rychle mění na oxid železitý. Jsou proto běžně potažené parafinem, který je velmi používán v pyrotechnických sloučeninách [1].

Další kovy

Titan Ti

Titanové piliny jsou poměrně stabilní ve vodě, proti vlhkosti nebo různým jiným chemickým látkám. Piliny titanu jsou při vysokých teplotách poměrně reaktivní a pokud jsou smíchány se střelným prachem produkují žlutavě bílé jiskry. Titan hoří za vzniku prachu a jisker s relativně dlouhou životností. Takto dlouho nehoří žádný jiný materiál [2].

3.1.2.2. Nekovové

Síra S

Použití síry jako paliva v pyrotechnických sloučeninách se datuje až 1000 let zpátky, a tento materiál stále zůstává velmi často používán ve střelném prachu, barevných kouřových sloučeninách a v zábavné pyrotechnice. Pro pyrotechnické účely je oblíbená tak zvaná „prášková síra“, která byla vykrystalizována z roztavené síry. Síra přečištěná sublimací zvaná „sírná květina“ často obsahuje značnou část oxidovaných kyselých nečistot a může být docela nebezpečná ve vysoko energetických složích, obzvláště v těch, které obsahují chlorovaná oxidační činidla [1].

Síra má obzvláště nízkou teplotu tání. Je to spíše slabé palivo v oblasti vydaného tepla, ale často hraje důležitou roli v pyrotechnických sloučeninách. Může fungovat jako troudu nebo zapalovač. Síra spolu s mnoha oxidačními činidly podstupuje exotermické reakce při nízkých teplotách a tento tepelný výstup může být použit ke spuštění další vysoko energetické reakce s lepším pohonem. Nízký bod tání síry dává při nízké teplotě tekutou fázi ke spoluúčasti na procesu vzplanutí. Přítomnost síry, dokonce i v malém množství může dramaticky ovlivnit zápalnost a zápalnou teplotu ve vysoce energetických složích. Síra se při spalování přeměňuje na oxid siřičitý a sírné soli (jako je sulfid draselný K_2SO_4) [1].

Fosfor P

Fosfor existuje ve dvou modifikacích, bílý (nebo žlutý) a červený. Bílý fosfor se zdá být molekulární, se vzorcem P_4 . Je to vosková pevná látka s teplotou tání $44\text{ }^{\circ}\text{C}$ a na vzduchu se spontánně zapaluje. Fosfor je třeba skladovat v chladu a obvykle je uložen pod vodou. Je vysoce toxický jak v pevné tak i plynné formě a při styku s pokožkou způsobuje popáleniny. Jeho použití v pyrotechnice zápalných složích a dýmovnicích je omezeno. Při spalování produktů s obsahem bílého fosforu vzniká bílý kouř a to především s obsahem kyseliny fosforečné (H_3PO_4) [1].

Fosfor je příkladem materiálu, který je příliš reaktivní aby byl obecně použit jako palivo v pyrotechnice, přesto je stále využíván ve vojenských bílých složích dýmovnic. A byl tradičně používán do kapslí v dětských pistolích [1].

Červený fosfor je poněkud více stabilní. Je to červeno-hnědý prášek s teplotou tání přibližně $590\text{ }^{\circ}\text{C}$ (za nepřístupu vzduchu). V přítomnosti vzduchu červený fosfor vzplane již při $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2]. Červený fosfor je nerozpustný ve vodě. Snadno se vznítí jiskrou nebo třením a je docela nebezpečné kdykoli fosfor mísit s oxidačními činidly nebo hořlavými materiály. Jeho kouř je vysoce toxický [1].

Červený fosfor se mísí jako vodní suspenze s chlorečnanem draselným pro použití do nábojových kapslí v dětských pistolích a v petardách. Tyto směsi jsou velmi citlivé na tření, náraz a teplo. Velké množství takových směsí se nesmí nikdy nechat vyschnout v hromadné formě. Červený fosfor se používá také ve směších bílých dýmovnic [1].

Sírné sloučeniny

Jako palivo v pyrotechnických složích je používáno vícero kovových sloučenin síry [1].

Sulfid antimonitý, Sb_2S_3

Má poměrně nízkou teplotu tání $548\text{ }^\circ\text{C}$. Je snadno vznětlivý a může být použit jako přídavek do složitějších paliv, kde slouží jako troud stejným způsobem jako elementární síra. Byl využíván v pyrotechnickém průmyslu na výrobu bílé hořících složí a ve směsi s chloristanem draselným a hliníkem jako náhrada za síru ve složích "blesk a zvuk" [2].

Je stabilní v podobě kosočtverečných hranolových krystalů, které mají černošedý kovový lesk. Sulfid antimonitý se rozpouští v alkalickém sirovodíku, koncentrované kyselině chlorovodíkové a hydroxidech. Má i jinou nestabilní formu a tou je oranžovočervená amorfnní látka, která má teplotu tání také $548\text{ }^\circ\text{C}$ a rozpouští se v sulfidu amonném a sulfidu draselném. Když je zahřátý na $200\text{ }^\circ\text{C}$ v atmosféře oxidu uhličitého změní se na stabilní formu [2].

Má spalné teplo ve výši přibližně $\Delta H = 0,24\text{ kJ} \cdot \text{g}$. Je-li oxidován na SO_2 a Sb_2O_3 , tak se spalné teplo rovná asi polovině spalného tepla síry. Maximální čistota přírodního sulfidu antimonitého je asi o 88%, a jeho praktické spalné teplo může být nižší, než je uvedeno výše [2].

Sulfid antimonitý hoří v kombinaci s chloristanem amonným a produkuje mírně zelený plamen (v případě síry lehce červený plamen) a může produkovat také červenohnědý kouř v kombinaci s dusičnanem draselným a dřevěným uhlím [2].

Je-li sulfid antimonitý pouštěn kousek po kousku na povrch chlorečnanu draselného a jakmile chlorečnan začíná tát, což je při teplotě asi $360\text{ }^\circ\text{C}$ jeho teplota se postupně zvyšuje až do vznícení. (Realgar má stejnou tendenci jako sulfid antimonitý a síra se vznítí méně prudce a to při $500\text{ }^\circ\text{C}$). Proto lze říci, že sulfid antimonitý je více vznětlivý než síra [2].

Směs sulfidu antimonitého a okysličovadla je obecně citlivá na náraz a tření. Zhruba řečeno, že sulfid antimonitý je méně citlivý na náraz než síra nebo realgar, ale zato má vyšší citlivost na tření. Při běžné manipulaci se zábavní pyrotechnikou obecně musíme vzít v úvahu tření. (S chlorečnanem draselným je také citlivý na náraz i tření, s chloristanem draselným je citlivý na tření, ale docela odolný vůči nárazu, s chloristanem amonným je naopak necitlivý ke tření, ale citlivý na náraz, jako v případě chlorečnanu a s dusičnanem draselným je odolný proti nárazu i tření) [2].

Realgar (tetrasulfid arsenitý, As_4S_4)

Je to oranžový prášek složený z monoklinických krystalků s teplotou tání $308\text{ }^\circ\text{C}$ a teplotou varu $565\text{ }^\circ\text{C}$. Na vzduchu a zejména na slunečním světle se pomalu oxiduje za vzniku As_2S_3 , kyseliny arzenité a As_2O_3 [2], dle reakce (13)



A v tomto případě práškový realgar změní svoji barvu z červené na žlutou.

Realgar je nerozpustný ve vodě, ale když je ve vodě vařen, tak se změní na As_2S_3 za vzniku plynného sirovodíku. Když přijde do kontaktu se zředěnou bromovou vodou, reaguje na kyselinu arzenitou a s roztokem jodu reaguje na jodid arzenitý. Když je vařen v kyselině dusičné reaguje za vzniku kyseliny arzenité a sírové. Se zředěným roztokem amoniaku nereaguje, ale s koncentrovaným roztokem amoniaku je napadena struktura jeho povrchu. Je lehce rozpustný v sirouhlíku nebo benzenu [2].

Jakmile je smísen s oxidačním činidlem, stává se poměrně dost citlivý na tření a náraz způsobující explozi. Ale stupeň této exploze závisí na druhu mechanického působení, respektive na druhu působení a také na druhu oxidovadla. V kombinaci s chlorečnanem draselným je poměrně dosti citlivý na náraz. Když je ke směsi přidána voda, směs náhle ztrácí svoji citlivost, ale dokonce s až 15 % obsahu vody (blátivá konzistence) není zcela bezpečný pro manipulaci a uchovávání. Alkohol nemůže snížit jeho citlivost. V kombinaci s chloristanem draselným, je také citlivý na tření, ale ne tak citlivý jako s chloristanem amonným a naopak je citlivý na náraz. Odlišnost mezi nimi je zcela jasně vyzorována. S dusičnanem draselným obecně není tak citlivý na oba druhy působení, tření nebo náraz a jeho citlivost na šok je téměř stejná jako u chloristanu draselného [2].

Realgar v kombinaci s chlorečnanem se používá pro slože relativně málo využívající vysokou citlivost. Vzhledem k jeho nízké teplotě varu byl využíván ve složích produkujících žlutý kouř (i přes jeho toxicitu!). A také je používán jako přídavek do složitějších paliv. Využití všech sloučenin arsenu, včetně Realgaru je v "běžných ohňostrojích" zakázáno podle právních předpisů EU [1].

3.1.2.3. Organická paliva

Sacharidy

Sacharidy a také glycidy jsou organické sloučeniny patřící do skupiny polyhydroxy derivátů karbonylových sloučenin (aldehydů nebo ketonů). Mnohé ze sacharidů jsou významné přírodní látky, řada dalších byla připravena synteticky. Nízkomolekulární sacharidy jsou rozpustné ve vodě a mají více či méně sladkou chuť. Sacharidy rozpustné ve vodě se označují jako cukry. Makromolekulární polysacharidy jsou většinou bez chuti a jsou ve vodě jen omezeně rozpustné (škrob, agar) nebo zcela nerozpustné (celulóza) [4].

Glukosa $C_6H_{12}O_6$

Glukosa existuje ve dvou modifikacích a to jako D-glukosa (vyskytující se v přírodě), nazývaná též dextrosa a její zrcadlový obraz, L-glukosa. Ty se svými chemickými a fyzikálními vlastnostmi neliší, s výjimkou toho, že jejich vodný roztok stáčí rovinu polarizovaného světla opačným směrem. V živých organismech jsou však nezaměnitelné.

Vzhledem k přítomnosti aldehydické skupiny je glukosa k redukujícím sacharidem [4].

Laktosa $C_{12}H_{22}O_{11}$

Existují dvě formy molekulární konfigurace α a β . Běžné mléko obsahuje α a β v poměru 4:3. Laktosa α má teplotu tání 202 °C a β 252 °C. Je rozpustná ve vodě, ale ne tolik jako ostatní cukry a téměř nerozpustná v alkoholech. Když přijde do kontaktu s zahřátým chlorečnanem draselným, reaguje s ním při 322 °C, což je nižší teplota než teplota tání samotného chlorečnanu, 368 °C. Tato teplota je o něco vyšší než u třtinového cukru, ale nižší než pšeničného nebo bramborového škrobu. Z tohoto důvodu je laktóza více upřednostňována jako palivo v barevných složích než pšeničný nebo bramborový škrob [2].

Sacharosa $C_{12}H_{22}O_{11}$

Je to bezbarvá krystalická látka. Snadno rozpustná ve vodě, nerozpustná v alkoholu nebo acetonu. Když přijde do kontaktu se zahřátým chlorečnanem draselným, reaguje s

ním při 307 °C, což je nejnižší teplota ze všech sacharidů používaných v současné době při výrobě zábavné pyrotechniky. Třtinový cukr je docela často používán jako palivo pro barevné kouřové slože protože produkuje dobrý barevný kouř. Jediná nevýhoda sacharosy spočívá v její hygroskopicitě a proto je v současné době je využívána méně, než mléčný cukr [2].

3.1.3. Pojiva

Pyrotechnické směsi obvykle obsahují malé procento organického polymeru, který funguje jako pojivo, drží všechny komponenty spolu v homogenní směsi. Tyto pojiva jsou organické sloučeniny, které ve směsi rovněž slouží jako palivo [1].

Dextrin

Je to bílý nebo nažloutlý prášek složený ze zrníček, rozpustný ve vodě, ale ne v alkohol nebo éteru. Někdy je na trhu dostupný i v nahnědlé formě. Dextrin je nekystalický a vždy obsahuje některý nerozpustný škrob, což se vyskytuje ani ne tak u nažloutlého dextrinu, ale u bílého trochu ano [2].

Dextrin nemá velké soudržné síly a proto není tak často používán jako pojivo v ohňostrojních složích, ale používá se jako palivo pro barevné kouřové slože. Když přijde do kontaktu se zahřátým chlorečnanem draselným, reaguje při 342 °C, což je vyšší teplota než u sacharosy a laktosy. Dextrin hoří snadněji než škrob [2].

Dextrin je získáván z pšenice, kukuřice, brambor a to v prášku při 100-200 °C. Nebo při přídavku 0,15 - 0,3% kyseliny dusičné a nebo 0,4 - 0,5% kyseliny chlorovodíkové. Takto vznikne směs, která se dobře usuší a zahřeje na 100-200 °C. Vzniklý produkt se nazývá pálený dextrin a je nahnědlý, druhá varianta se nazývá kyselinový dextrin a je bíle nažloutlý [2].

Nitrocelulosa

Bílý prášek, který je velmi jemný v suchém stavu. V praxi se obsah dusíku v nitrocelulose pohybuje od 9% do 13,4%. A pro výrobu ohňostrojů nejčastěji používána nitrocelulosa s obsahem dusíku 11-12%. Nitrocelulosa je rozpustná v acetonu, ethyl acetátu, amyl acetátu a dalších organických rozpouštědlech. Nitrocelulosa, která obsahuje méně než 12% dusíku se rozpouští ve směsi éteru a etanolu v objemovém poměru 2:1 [2].

Nitrocelulosa je ester kyseliny dusičné. V dobře usušeném stavu se výbušně zapaluje při 160-180 °C, když hoří, produkuje plyn obsahující většinou 25% NO_x, 42% CO, 18% CO₂, 8% H₂, 6% N₂, 1% CH_x podle objemu. Tento plyn exploduje při náhlém zahřátí, silném nárazu nebo při tření. Je nestabilní a, když je kvalitní rozkládá se při 70 °C za vzniku plynů NO_x. Rozkládá se dokonce i při pokojové teplotě, zvláště pokud jsou v ní obsaženy stopy kyseliny nebo jiných nečistot. Tyto znaky se zvyšují se zvyšujícím se obsahem dusíku [2].

Epoxidové pryskyřice

Epoxidová pryskyřice (též polyepoxid), je to polymer z tříčlenných cyklů dvěma atomy uhlíku a jedním atomem kyslíku. Vyrábí se polykondenzací vícesytných fenolů s epoxidovou skupinou. Používají se na výrobu pyrotechniky díky své dobré přilnavosti a tvrdosti [4].

3.2. Pyrotechnické slože s obsahem Pb, Bi, Cu a As

3.2.1. Krekující světličky

Krekující světličky (Crackling Micro-stars, také zvané Dračí vejce) jsou malé pyrotechnické světličky, které napřed hoří a dávají vizuální efekt a pak vybuchnou s ostrým praskavým efektem. Tento čínský objev je velmi často používán ve spotřebitelských i profesionálních ohňostrojích. Když několik světličky svítí současně, praskajícího efektu je dosaženo jakmile jednotlivé granule vybuchují s mírně odlišnou prodlevou [8].

Tyto pyrotechnické slože jsou relativně velmi citlivé na tření a náraz [8].

Tabulka 3.2

Obsah sloučenin Pb, Bi a Cu v krekujících složích (v %)

	Dračí vejce s oxidem bismutitým	Dračí vejce s oxidem olovnato-olovičitým	Dračí vejce s olovem a mědí
Pb ₃ O ₄	-	89	44
Bi ₂ O ₃	75	-	-
CuO	10	-	31
Magnalium	15	11	17
Síra	-	-	4
KNO ₃	-	-	4

V přehledné studii [9] o směsích olovnato-olovičitého s hořčíkem, hliníkem a magnaliem je uvedeno složení dalších pyrotechnických složí s krekujícím efektem.

Tabulka 3.3

Obsah sloučenin Pb a Cu v krekujících složích (v %)

	I.slož	II. slož	III.slož
Pb ₃ O ₄	88,6	12	43
Pryskyřice	-	18	-
CuO	-	17	30
Magnalium	11,4	40	17
Síra	-	3	4
KNO ₃	-	10	6

3.2.2. Slože s obsahem arsenu

Pro přípravu pyrotechnických složí se silným zvukovým efektem (petardy, dělbuchy) je používána tzv. „červená výbušná směs“ jejíž složení je:

Tabulka 3.4

Obsah sloučenin As v pyrotechnických složích (v %)

	Slož
KClO ₃	63
As ₄ S ₄	37

3.2.3. Slože s obsahem antimonu

Nerozšířenější pyrotechnickou složí pro výrobu kapslí do dětských pistolí je směs:

Tabulka 3.5

Obsah sloučenin Sb v pyrotechnických složích (v %)

	Slož
KClO ₃	90
Červený P	10

V řadě případů je tato směs modifikována sírou nebo sulfidem antimonitým:

Tabulka 3.6

Obsah sloučenin Sb v pyrotechnických složích (v %)

	Slož
KClO ₃	60
Červený P	8
S (nebo Sb ₂ S ₃)	32

Pro přípravu složí se zvukovým efektem je zejména v Japonsku používána směs [10]:

Tabulka 3.7

Obsah sloučenin Sb v pyrotechnických složích (v %)

	Slož
KClO ₃	43
Al	31
Sb ₂ S ₃	26

Složení této směsi je podobné klasickým složím obsahujících chloristan draselný, přičemž sulfid antimonitý je také možné nahradit sírou. Tyto slože jsou ovšem více citlivé k nárazu a tření. Přesto jsou používány v Japonsku nejen pro svoji nízkou cenu, ale také pro snadnost detonace i v nepříliš pevných obalech.

3.3. Toxikologie pyrotechnických složí

3.3.1. Alkalické kovy

Lithium Li

Stručná charakteristika

Lithium je velmi lehký a měkký kov. Dobře vede elektrický proud a teplo. Má nejmenší hustotu ze všech pevných prvků, je lehčí než voda a petrolej. Ve srovnání s ostatními kovy má poměrně nízké teploty tání a varu. Lithium se výrazně liší svými vlastnostmi od vlastností ostatních alkalických kovů, ale v mnohém se podobá vlastnostem kovů alkalických zemin. Rychle reaguje s kyslíkem i vodou a v přírodě se s ním proto setkáváme pouze ve formě sloučenin, za vyšší teploty slučuje přímo s dusíkem na nitrid lithný Li_3N . Ze skupiny alkalických kovů je lithium nejméně reaktivní, avšak jako jediný alkalický kov se slučuje za vyšší teploty přímo s uhlíkem na karbid Li_2C_2 a křemíkem na silicid Li_6Si_2 . Lithium se stejně jako i ostatní alkalické kovy vyskytuje pouze v oxidačním stavu Li^+ . Soli lithia barví plamen karmínově červeně [4].

Toxicita pro živé organismy

Sloučeniny lithia jsou z alkalických kovů relativně nejtoxičtější. Akutní intoxikace se projevuje třesem, svalovými záškuby, poruchami pohybové souhry. Smrtelná dávka chloridu lithného pro člověka je několik gramů. Chronicky se mohou projevit jako neurotoxické a neurotoxické. Jsou podezírány z teratogenního účinku a z negativního účinku na samičí pohlavní orgány [11].

V těle se ionty lithia vyskytují ve stopovém množství a nemají velký biologický význam. Lithium je používáno v psychiatrii na útlum centrálního nervového systému [11].

Sloučeniny

Uhličitan lithný Li_2CO_3

Lithné soli barví plamen do červena, nicméně nemají v pyrotechnice výraznou přednost oproti strontnatým solím. To současně s jejich vysokou cenou vylučuje jejich použití v pyrotechnice, jen výjimečně je používán uhličitan lithný v určitých typech interiérových ohňostrojů, které používají nitrocelulosu jako palivo i oxidovadlo.[10]

Pro uhličitan lithný je hodnota LD_{50} (p.o. potkan) = $525 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [12]

Sodík Na

Stručná charakteristika

Sodík je měkký, lehký a stříbrolesklý kov. Dobře vede elektrický proud i teplo. V parách sodíku se kromě jednoatomových částic můžeme setkat i s dvouatomovými molekulami, páry mají purpurovou barvu. V kapalném amoniaku se rozpouští za vzniku temně modrého roztoku [4].

Sodík rychle a silně reaguje s kyslíkem i vodou a v přírodě se s ním proto setkáváme pouze ve formě sloučenin. Reakce sodíku s vodou je natolik exotermní, že unikající vodík reakčním teplem obvykle samovolně explozivně vzplane. Sodík se s kyslíkem na vzduchu

slučuje na peroxid sodný Na_2O_2 . S vodíkem reaguje za mírného zahřátí na hydrid sodný NaH . S dusíkem se sodík slučuje při elektrickém výboji, při této reakci může vzniknout nitrid sodný Na_3N nebo azid sodný NaN_3 . Sodné soli barví plamen intenzivně žlutě [4].

Toxicita pro živé organismy

Ionty sodíku jsou pro člověka prakticky netoxické. Smrtelná dávka chloridu sodného pro člověka se udává 150 až 280 g. Je však velmi toxický pro domácí zvířata. Přebytek v těle způsobuje vysoký krevní tlak [11].

Je to biogenní prvek, který se účastní regulace objemu krve a udržení rovnováhy kapalin a tlaků vně a uvnitř buněk. Ovlivňuje přenos nervových impulsů, srdeční činnost, metabolismus cukrů a proteinů [11].

Sloučeniny

Chlorečnan sodný NaClO_3

Vzhledem k tomu že je chlorečnan sodný oxidačním činidlem je proto velmi škodlivý při požití. Svými oxidačními účinky má vliv na hemoglobin, vede k tvorbě methemoglobinu a následně denaturaci bílkovin [wiki]. Pro chlorečnan sodný je hodnota LD_{50} (p.o. krysa) = $12000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [13]

Pro dusičnan sodný je hodnota LD_{50} (p.o. králík) = $1,955 \text{ g (anion)} \cdot \text{kg}^{-1}$ [13]

Pro chloristan sodný je hodnota LD_{50} (p.o. potkan) = $2100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [14]

Draslík K

Stručná charakteristika

Draslík je měkký, lehký a stříbrolesklý kov. Vede velmi dobře elektrický proud a teplo. Má nízký bod tání a varu ve srovnání s ostatními kovy. V jeho parách se kromě jednoatomových částic vyskytují i dvouatomové molekuly [4].

Draslík velmi rychle až explozivně reaguje s kyslíkem na superoxid draselný a vodou na hydroxid draselný a v přírodě se s ním proto setkáváme pouze ve formě sloučenin. Reakce draslíku s vodou je natolik exotermní, že unikající vodík reakčním teplem samovolně explozivně vzplane. Draslík se také za mírného zahřátí slučuje s vodíkem na hydrid draselný KH , s dusíkem na nitrid draselný K_3N nebo azid draselný KN_3 . Nepřímo se také slučuje s uhlíkem. Soli draslíku barví plamen intenzivně fialově, ale i při stopách sodné sloučeniny ve vzorku se plamen barví do žluta, proto je nutné se na takový plamen dívat skrz modré kobaltové sklo [4].

Toxicita pro živé organismy

Ionty draslíku jsou rovněž málo toxické, avšak šestkrát jedovatější než ionty sodíku. Požití chloridu draselného způsobuje křeče a nepravidelnou srdeční činnost. Asi 15 g již způsobí otravu [11].

Sloučeniny

Chlorečnan sodný KClO_3

Vzhledem k tomu že je chlorečnan sodný oxidačním činidlem stejně jako chlorečnan sodný je proto velmi škodlivý při požití.

Pro uhličitán draselný je hodnota LD_{50} (p.o. králík) = 1,166 g (anion) · kg⁻¹ [13]

Pro dusičnan draselný je hodnota LD_{50} (p.o. potkan) = 3 750 mg · kg⁻¹ [25]

3.3.2. Kovy alkalických zemin

Vápník Ca

Stručná charakteristika

Poměrně měkký, lehký, reaktivní kov, který se svými vlastnostmi velmi podobá vlastnostem alkalických kovů. Ale není tolik reaktivní jako alkalické kovy. Vápník patří k lepším vodičům elektrického proudu a tepla. Soli vápníku barví plamen cihlově červeně[4].

Vápník je velmi reaktivní a v přírodě vytváří pouze vápenaté sloučeniny Ca^{2+} . Při zahřátí se snadno slučuje s dusíkem na nitrid vápenatý Ca_3N_2 a s vodíkem na hydrid vápenatý CaH_2 .

Podobně za vyšších teplot tvoří sloučeniny s velkým množstvím prvků [4].

Toxicita pro živé organismy

Vápník je pro každý organismus důležitým prvkem. Tudíž nebyly doposud zjištěny žádné toxické účinky tohoto prvku.

Stroncium Sr

Stručná charakteristika

Poměrně měkký, lehký, reaktivní kov, který se svými vlastnostmi více podobá vlastnostem alkalických kovů. Stroncium patří k lepším vodičům elektrického proudu a tepla. Soli stroncia barví plamen červeně [4].

Stroncium se na vzduchu okamžitě pokrývá vrstvou nažloutlého oxidu, práškové stroncium je na vzduchu schopno samovolného vznícení. Při zahřátí se snadno slučuje s dusíkem na nitrid strontnatý Sr_3N_2 a s vodíkem na hydrid strontnatý SrH_2 a i s velkým množstvím prvků tvoří za vyšších teplot sloučeniny [4].

Toxicita pro živé organismy

Stroncium se špatně vstřebává, což snižuje akutní toxicitu. Jakmile se ale vstřebá je to látka, která zničí i zárodky zubů, váže se do kostí, ovlivňuje tkáň a hypofýzu, způsobuje ekzémy v lymfatické oblasti a vypadávání vlasů.

Sloučeniny

Dusičnany

V případě průniku do zdroje pitné vody se mohou redukovat na dusitany, které způsobují dětskou methemoglobinemii a vedou k tvorbě karcinogenních nitrosoaminů [15].

Pro dusičnan strontnatý je hodnota LD_{50} (i.p. krysa) = $540 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [13]

Baryum Ba

Stručná charakteristika

Poměrně měkký, lehký, reaktivní kov, který se svými vlastnostmi více podobá vlastnostem alkalických kovů. Baryum patří k lepším vodičům elektrického proudu a tepla. Je nejreaktivnější z kovů alkalických zemin a reaktivitou se podobá alkalickým kovům. Soli barya barví plamen zeleně [4].

Na vzduchu se okamžitě pokrývá vrstvou nažloutlého oxidu, práškové baryum je na vzduchu schopno samovolného vznícení. Při zahřátí se snadno slučuje s dusíkem na nitrid barnatý Ba_3N_2 a s vodíkem na hydrid barnatý BaH_2 a i s velkým množstvím prvků tvoří za vyšších teplot sloučeniny [4].

Baryum je zásadotvorný prvek a rozpouští se v běžných kyselinách za tvorby barnatých solí. Nerozpouští se v roztocích hydroxidů [4].

Toxicita pro živé organismy

Zdravotní účinky různých sloučenin barya závisí na tom, jak je konkrétní sloučenina rozpustná ve vodě. Například, síranu barnatý se nerozpouští ve vodě a má malé účinky na zdraví. Sloučeniny barya, jako je acetát barnatý, uhličitan barnatý, chlorid barnatý, hydroxid barnatý, dusičnan barnatý, které jsou rozpustné ve vodě mohou mít nepříznivé účinky na zdraví. Expozice velkému množství barya trávicím traktem může způsobit ochrnutí nebo smrt v několika jedinců. Expozice malého množství za krátkou dobu způsobí potíže s dýcháním, zvýšený krevní tlak, změny v srdečním rytmu, podráždění žaludku, drobné změny v krvi, svalovou slabost, změny v nervových reflexů, otok mozku a poškození jater, ledvin, srdce, sleziny [16].

Sloučeniny

Všechny ve vodě rozpustné soli barya jsou prudce jedovaté. Pro dusičnan barnatý je hodnota LD_{50} (i.v. myš) = $20,1 \text{ mg} (\text{Ba}^{2+}) \cdot \text{kg}^{-1}$ [13]

3.3.3. Těžké kovy

Antimon Sb

Stručná charakteristika

Antimon je stříbrolesklý kovový až polokovový prvek. Rozpouští pouze působením silných minerálních oxidačních kyselin, vůči kterým není příliš odolný. Ochotně reaguje s halogeny, sulfidy a (sirovodíkem). Za tepla se slučuje se sírou, fosforem, arsenem a dalšími prvky. Při zahřívání s oxidačními činidly (např. dusičnany, chlorečnany) vybuchuje práškový antimon za vzniku solí kyseliny antimoničné [4].

Toxicita pro živé organismy

Dlouhodobá expozice antimonu může vést k řadě nepříznivých účinků na zdraví. Expozice dýchacími cestami po dlouhou dobu může dráždit oči a plíce a může způsobit srdeční a plicní problémy, bolest břicha, průjem, zvracení a žaludeční vředy. Vystavení velkým dávkám antimonu může způsobit žaludeční nevolnost a zvracení. Dlouhodobé studie na zvířatech vykazují poškození jater. Antimon může mít při styku s kůží dráždivé účinky [17].

Sloučeniny

Oxid antimonitý

Toxicita Sb_2O_3 je aktuální, protože je vedlejším produktem při hoření ohňostrojů. Oxidy arsenu, antimonu a bismutu mají srovnatelnou toxicitu, ale jejich těkavost se značně liší. Oxid antimonitý je karcinogenní pro člověka [18].

Měď Cu

Stručná charakteristika

Měď je načervenalý kujný kov s výbornou elektrickou a tepelnou vodivostí. Velmi dobře se zpracovává a je odolná proti atmosférické korozi. Díky svým vlastnostem nachází široké uplatnění především v elektrotechnice, jako elektrický vodič, nebo jako součást celé řady slitin (např. bronz nebo mosaz). Odolnost mědi vůči korozi spočívá v tom, že působením atmosférické vlhkosti a oxidu uhličitého vzniká na povrchu měděných předmětů vrstvička nazelenalého a zásaditého uhličitanu měďnatého, který měď chrání proti další korozi [4].

Toxicita pro živé organismy

Měď je ve stopové koncentraci pro živé organismy nesmírně důležitá. Doporučená denní dávka je pro člověka přibližně 1-2 mg. Nicméně nepřiměřeně vysoký příjem mědi může vést ke vzniku závažných zdravotních problémů, jako je poškození jater a ledvin, nebo vznik anemie. Extrémně vysoké dávky mědi mohou způsobit i smrt [19].

Měď se může vedle požití v potravě nebo ve vodě do těla dostávat také dýcháním. Expozice vůči měděnému prachu ve vzduchu může způsobovat podráždění nosu a očí, případně může docházet ke vzniku obtíží typu bolestí hlavy, otupělosti a průjmů. Vdechování prachu způsobuje také onemocnění podobné chřipce, jehož symptomy jsou kovová pachuť v ústech, horečka, která se může střídát se zimnicí, svírání na prsou a kašel. Negativní působení mědi a závažnost problémů, které jsou mědí způsobeny se obecně odvíjí od doby a míry expozice [19].

Podobně jako v případě člověka, příjem určitého množství mědi je nezbytný také pro život zvířat a rostlin. Pokud jde o negativní dopady mědi, je velmi toxická pro mnohé viry a bakterie. Toxicita mědi se zvyšuje s poklesem tvrdosti vody a množstvím rozpuštěného kyslíku, zatímco se snižuje při vysokých koncentracích rozpustných organických látek a tuhých částic. Také pH ovlivňuje míru toxicity mědi pro vodní organismy. Jedním z vodních organismů, u kterých bylo prokázáno negativní působení mědi jsou ryby, přičemž bylo zjištěno, že měď má schopnost kumulovat se v rybích tkáních [19].

Přes její značnou toxicitu pro vodní organismy, výskyt volné mědi většinou nepředstavuje v ekosystémech velký problém, protože se komplexně váže v půdě, čímž se značně snižuje její toxicita [19].

Sloučeniny

Oxid měďnatý

Oxid měďnatý je dráždivý a může způsobit škody na nervovém systému. Při kontaktu se zrakem, může způsobit podráždění a poškození rohovky, a případně může způsobit zánět spojivek. Při kontaktu s kůží může způsobit podráždění a zarudnutí. Při požití oxidu měďnatého může vést k depresi centrálního nervového systému, poškození jater a ledvin, poškození střev, oběhové selhání systému nebo poškození cévního systému. Vdechnutí může vést k poškození plic a septu. Vdechování kouře z oxidu měďnatého může vést k onemocnění zvané „kovová horečka“, která má příznaky podobné chřipce. Dlouhodobá expozice na oxidu měďnatému může vést k dermatitidě. Manipulace s oxidem měďnatým je třeba provádět v dobře větrané místnosti, a je třeba dbát, aby se zabránilo kontaktu s kůží nebo zrakem [7].

Pro oxid měďnatý je hodnota LD₅₀ (p.o. krysa) = 470 mg · kg⁻¹ [24]

Olovo Pb

Stručná charakteristika

Olovo patří do skupiny těžkých kovů. Je to šedomodrý, měkký, tažný a dobře tvarovatelný kov. V ryzi formě se v přírodě vyskytuje vzácně, většinou lze najít vázáno ve sloučeninách jako je anglesit, cerusit a galenit. Olovo se používá k výrobě akumulátorů, jako přídavek do skla a různých slitin. Oxid olovnato-olovičitý (suřík) se používá na výrobu antikorozních nátěrů. Větší význam mají organické sloučeniny Pb, hlavně tetraethylolovo se přidává do benzínu a pohonných hmot. Zavedením bezolovnatých paliv se však v dopravě jeho spotřeba významně snížila (emise olova v roce 1995 činily 195 tun, v roce 2003 už jen 5,5 tuny) [5].

Toxicita pro živé organismy

Účinky olova jsou stejné, ať vstoupí do těla prostřednictvím dýchacího systému nebo ústy. Hlavním cílem pro toxicitu olova je nervový systém, a to jak u dospělých a dětí. Dlouhodobá expozice dospělých může vést ke ztrátě koncentrace a vnímavosti. Expozice olovu může také způsobit slabost v prstech, zápěstích, nebo kotnících. Některé studie u lidí naznačily, že dlouhodobá expozice může zvýšit krevní tlak, ale důkazy jsou neprůkazné. Expozice olovu může také způsobit chudokrevnost, nízký počet krevních buněk. Spojení mezi výskytem některých z těchto účinků (např. zvýšený krevní tlak, porucha funkce nervové soustavy) a nízkou úrovní expozice olova není jisté. Vysoké dávky olova mohou vážně poškodit mozek a ledviny. U těhotných žen, může vysoká úroveň expozice olovem způsobit potrat. Při expozici vysokým dávkám může dojít k poškození orgánů odpovědných za produkci spermií [20].

Nemáme důkaz, že olovo způsobuje rakovinu u lidí [20].

Sloučeniny

Oxid olovičitý

Při vdechnutí oxid olovičitý dráždí průdušky a plíce a v případě silného zasažení člověk pociťuje kovovou pachut' na sliznicích úst, bolesti na prsou a v krajině břišní. Při požití ústy dochází k otravám díky jeho rozpustnosti v kyselině solné, obsažené v žaludečních šťávách. Otrava se projevuje bolestmi a křečemi v žaludku, spojenými s nevolností až zvracením a bolestí hlavy. Akutní otrava vede k pocitu svalové ochablosti, úplné ztrátě apetitu, případně ke ztrátě vědomí a při velmi vysokých koncentracích olova v krevním oběhu až ke kómatu a případně i ke smrti. Na pokožce může vyvolat místní spáleniny [21].

Při dlouhodobém vystavení působení oxidu olovičitého může dojít k nahromadění olovnatých sloučenin v těle a časem se mohou vyvinout podobné příznaky jako při akutní otravě. Jinak se chronická otrava projevuje neklidem, zvýšenou dráždivostí, poruchami zraku, zvýšením krevního tlaku a šedivou barvou pokožky obličeje [21].

Osoby s poruchami ledvin, nervového systému nebo s kožními chorobami bývají k působení této látky na jejich organismus mnohem citlivější [21].

U laboratorních zvířat byla zjištěna karcinogenicitá oxidu olovičitého; u lidí nebyla s jistotou prokázána. Prokázána byla také teratogenicitá a podobně jako u jiných sloučenin olova může při chronických otravách docházet k poruchám reprodukčních schopností vedoucích až ke sterilitě [21].

Vzhledem k nepatrné, ale přesto exitující rozpustnosti oxidu olovičitého ve vodě, je ve větším množství nebezpečný pro vodní organismy, v nichž se může hromadit a tak vnášet olovo do potravního řetězce [21].

Oxid olovnato-olovičitý

Oxid olovnato-olovičitý, je stejně jako ostatní sloučeniny olova extrémně jedovatý. Olovo je kumulativní neurotoxin a mělo by se zamezit přímému kontaktu s ním. Může být absorbován vdechnutím a požitím. Ochranou je respirátor, rukavice a ochranný oblek [5].

Při vdechnutí dráždí plíce. V případě vysokých dávek, oběť pociťuje kovovou chuť v ústech, bolest na hrudi a bolesti břicha. Při požití, dostane se rozpustí v žaludeční kyseliny a dostane se vstřebává, což vede k otravě olovem. Vysoké koncentrace mohou být absorbovány kůží stejně, a proto je důležité dodržovat bezpečnostní opatření [5]. Při delším kontaktu může dojít k akumulaci sloučeniny olova v organismech, s rozvojem příznaků akutní otravy olovem. Chronická otrava se projevuje neklidem, podrážděností, poruchami vidění, hypertenzí, a také šedivým odstínem obličeje [5].

Bylo prokázáno, že je karcinogenní pro laboratorní zvířata. Jeho karcinogenita pro člověka nebyla dokázána [5].

Pro oxid olovnato-olovičitý je hodnota LD_{50} (i.p. krysa) = $450 \text{ mg (Pb)} \cdot \text{kg}^{-1}$ [13]

Arsen As

Stručná charakteristika

Arsen patří do skupiny metaloidů. Vyskytuje se ve třech alotropických modifikacích: žlutá, černá a šedá. V přírodě se vyskytuje především ve formě sulfidů. Z toxikologického hlediska patří k nejvýznamnějším sloučeninám oxid arsenitý a arsenovodík. Toxicita arsenu závisí na oxidačním stupni. Sloučeniny As^{III} jsou 5x až 20x toxičtější než As^{V} [4].

Toxicita pro živé organismy

Anorganický arsen byl uznán jako lidský jed od starověku, a velké perorální dávky můžou mít za následek smrt. Když dojde ke kontaktu arsenu s ústy a trávícím traktem může dojít k podráždění žaludku a střev, s příznaky jako bolení žaludku, nevolnost, zvracení a průjem. Mezi další účinky, při požití anorganických sloučenin arsenu patří snížená tvorba červených a bílých krvinek. Což může způsobit únavu, poruchy srdečního rytmu, podlitiny vzniklé poškozením cév a poruchy nervové funkce, jež způsobí "mravenčení" končetin [22].

Mezi nejcharakterističtější znaky otravy arsenem patří pruhy tmavé kůže a vznik malých puchýřků na dlaních, chodidlech a trupu. Může se také rozvinout rakovina kůže. Při polknutí arsenu bylo zaznamenáno zvýšení rizika rakoviny jater, močového měchýře a plic [22].

Dlouhodobá expozice vysokým dávkám arsenu s dýchacím traktem způsobuje bolest v krku a podráždění plic. Můžou se také objevit některé kožní potíže. Jsou také některé údaje o tom, že vdechování anorganické arsenu může zasahovat do vývoje plodu [22].

Pokud dojde k přímému kontaktu s kůží s vysokou koncentrací anorganických sloučenin arsenu, může dojít k podráždění pokožky, zarudnutí a otoku. Nicméně, nezdá se, že kontakt s pokožkou může vést k závažným vnitřním účinkům [22].

Sloučeniny

Sloučeniny arsenu jsou vysoce jedovaté, a to jak akutně, tak chronicky. Některé mají také mutagenní, karcinogenní a teratogenní účinky. Netoxický je pouze kovový arsen, ale ten je v organismu přeměněn na své toxické sloučeniny. Jedovatější jsou sloučeniny trojmocného arsenu než sloučeniny pětímocného arsenu. Důvodem je to, že sloučeniny pětímocného arsenu jsou tělem lépe vstřebávány. Mezi nejedovatější sloučeniny arsenu patří oxid arsenitý As_2O_3 , chlorid arsenitý AsCl_3 a arsenovodík AsH_3 . Z organických sloučenin je nejvýznamnější lewisit.

Oxid arsenitý a arsenitany poškozují zařívací ústrojí a jsou neurotoxické, při chronické otravě bývá postižena kůže a při inhalaci prachu může dojít k perforaci nosních sliznic. Sloučeniny arsenu způsobují karcinomy plic, kůže a jater. Arsenitany jsou toxičtější než arzeničnany [15].

Pro oxid arsenitý je hodnota LD_{50} (p.o. krysa) = $14,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [26]

3.4. Legislativa pyrotechnických výrobků

Dříve se v pyrotechnických složích používala řada toxických sloučenin, zejména sulfidů arsenu a oxidů olova. V současnosti je složení pyrotechnických složí omezeno

Evropskou normou ČSN EN 14035. Ta jmenovitě vylučuje používat v pyrotechnických složích následující látky [23]:

- Arzen nebo sloučeniny arzenu,
- Směsi obsahující chlorečnany ve větším množství než 80 %,
- Směsi chlorečnanů s kovy,
- Směsi chlorečnanů s červeným fosforem,
- Směsi chlorečnanů s hexakynoželeznanem draselným,
- Směsi chlorečnanu se sírou,
- Směsi chlorečnanů se sirníky,

Olovo nebo sloučeniny olova,
Sloučeniny rtuti,
Bílý fosfor,
Pikráty nebo kyselina pikrová,
Chlorečnan draselný obsahující více než 0,15 % bromičnanů,
Síra s kyselostí (jako H_2SO_4) vyšší než 0,002 %,
Zirkon ve formě částic menších než 40 μm .

Sporným zůstává použití barnatých solí. Dusičnanu barnatý se používá v pyrotechnických složích zeleně barvicích plamen a pro výrobu prskavek. Přestože baryum a jeho soli jsou silně toxické, jejich používání není výše uvedenou normou regulováno.

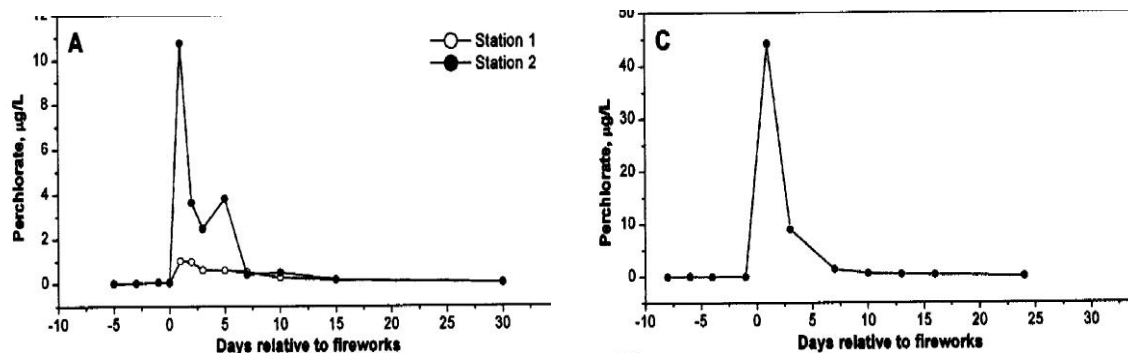
3.5. Environmentální aspekty pyrotechniky

Některé v poslední době publikované práce označují pyrotechniku jako jeden ze zdrojů znečištění životního prostředí. Z tohoto pohledu je v pyrotechnice základním problémem jednoduchá představa "co vyletí nahoru musí zase spadnout dolů". Jinými slovy, chemikálie používané v pyrotechnice se jednoduše neztratí, ale jsou rozptýleny do životního prostředí. Jedná se jak o produkty hoření, tak o nespálené komponenty pyrotechnických složí. [27]. Je tedy nasnadě, že environmentální aspekty pyrotechniky jsou zaměřeny na nejčastěji se vyskytující toxické prvky a sloučeniny. S ohledem na množství a četnost výskytu v soudobých formulacích pyrotechnických výrobků se jedná zejména o tři druhy emisí:

- chloristany
- toxické prvky – Ba, As
- těžké kovy – Pb, Cd

3.5.1 Chloristany

Chloristan amonný a draselný jsou primárními oxidovadly v pyrotechnických směsích. Přesto je stále nedostatek informací o vztahu mezi ohňostroji a výskytem chloristanů, které se dostávají do životního prostředí ve formě nezreagovaných zbytků tuhých raketových propelentů [28] a celé řady pyrotechnických složí. Pomocí metody LC/MS/MS byla studována změna koncentrace chloristanů v povrchové vodě jezera Ada (Oklahoma, USA), které se nacházelo v těsné blízkosti místa odpalu ohňostrojů v letech 2004 až 2006 [29].

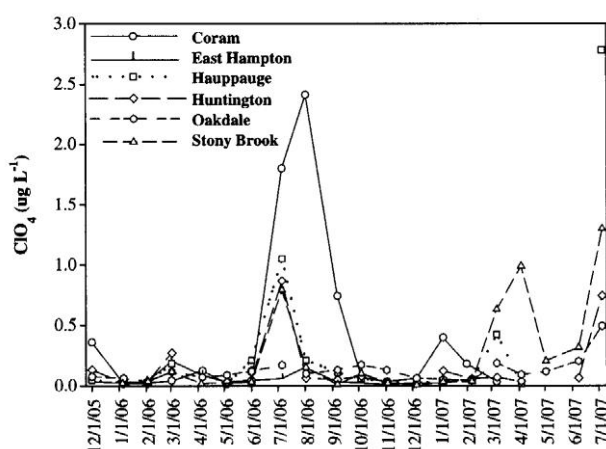


Obrázek 3.1

Změna koncentrace chloristanů během ohňostrojů v (A) červenci 2005, (B) červenci 2006

Před ohňostrojem kolísala koncentrace chloristanů v povrchové vodě v rozmezí $0,005$ až $0,08 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ se střední hodnotou $0,043 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Během 14 h po ohňostroji 4. července 2006 vystoupila koncentrace chloristanů 1028-krát k maximální hodnotě $44,2 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Postupně během 20 dní se koncentrace chloristanů vrátila k výchozím hodnotám.

Podobnou studii vodních sedimentů na Long Islandu (NY, USA) provedl Munster metodou IC/MS/MS [30]. Pravidelným měsíčním odběrem v období listopad 2005 až červenec 2007 byla získána průměrná koncentrace chloristanů $0,21 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Obsah chloristanů ve vzorcích za červenec 2006 a 2007 však vykázal 13-ti násobný nárůst koncentrace na hodnotu

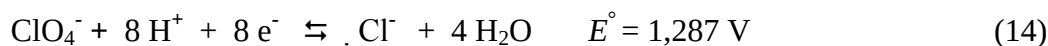


Obrázek 3.2

Průměrné měsíční koncentrace chloristanů ve vzorcích sedimentů

$2,78 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Je zřejmé, že nárůst koncentrace chloristanů v sedimentech souvisel s pořádáním ohňostrojů 4. července 2006 a 2007.

Chloristany jsou chemicky extrémně stálé sloučeniny, které se neredukují běžnými reagenty jako thiosulfátovými a sulfitovými anionty nebo Fe^{2+} ionty.



Důsledkem této vysoké stability je jejich vysoká perzistence v přírodě a schopnost se akumulovat jak v povrchových, tak spodních vodách [27,31]. Chloristanový anion ClO_4^-

má podobný iontový poloměr jako jodidový anion I^- (246 pm vs. 216 pm) [32], který je esenciální pro tvorbu thyroidních hormonů. Chloristany jsou takto v těle chybně zaměňovány za iodidy a inkorporovány do thyroidních žláz. Dlouhodobý příjem chloristany kontaminované vody může takto vést k obsazení thyroidních žláz neaktivními chloristany a následně ke kompetitivní blokaci veškerého příjmu iodu thyroidními žlázami [33]. Tento mechanismus není škodlivý pro dospělé, má však vážné efekty na vývoj plodu. Proto jsou chloristany obecně považovány za teratogení látky.

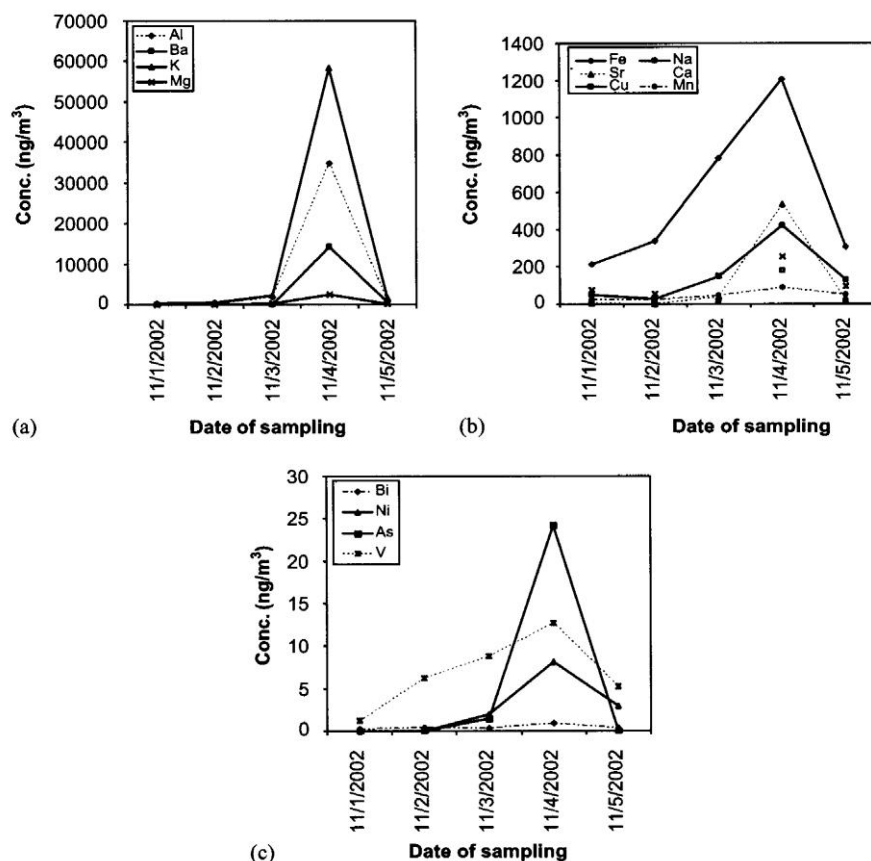
3.5.2 Baryum, arsen

Mnoho pyrotechnických výrobků bylo označeno za zdroj znečištění životního prostředí, zejména kvůli použití toxických složek obsahujících barnaté (Ba^{2+}) sloučeniny. Otrava baryem způsobuje svalové křeče a ovlivňuje srdeční rytmus. Dále také způsobuje bronchiokonstrikční efekty [34]. Takto mohou být prachové aerosoly s vysokým obsahem barya zodpovědné za značný nárůst počtu astmatických onemocnění, ke kterým došlo během oslav 4. července na Havaii [35] nebo hinduistického svátku Diwali v Indii [27,36].

Pro prvky typu barya nebo pro těžké kovy je kritickým faktorem jejich biodostupnosti rozpustnost odpovídajících sloučenin ve vodě. Je třeba vzít do úvahy, že běžně se v přírodě vyskytující sloučeniny barya jsou ve vodě jen nepatrně rozpustné, jako např. minerály baryt ($BaSO_4$) a witherit ($BaCO_3$). Na druhé straně se v pyrotechnice používají barnaté sloučeniny ve vodě rozpustné (BaO , $Ba(OH)_2$, $BaCl_2$ a zejména $Ba(NO_3)_2$) a tudíž biodostupné.

Stanovení obsahu barya v ovzduší je předmětem řady prací, nicméně specifickému vlivu ohňostrojů se věnuje jen několik studií. Velmi obsáhle je v odborné literatuře zdokumentováno slavení "svátku světla" Diwali. Pro tyto oslavy je charakteristické odpalování petard a zapalování velkých prskavek. Ekologickému dopadu petardových výbušných složek bude věnována pozornost v následující kapitole a zde bude nejprve diskutována problematika barya a jeho solí.

Metodou ICP-MS s detekčními limity pro Ba $0,6 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$, As $10 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ a Sr $0,8 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ by analyzovány vzorky částic zachycených na PTFE filtrech před a během konání oslav [37].



Obrázek 3.3

Změny koncentrací prvků během festivalu Diwali: (a) Al, Ba, K a Mg, (b) Fe, Sr, Cu, Na, Ca a Mn, (c) Bi, Ni, As a V.

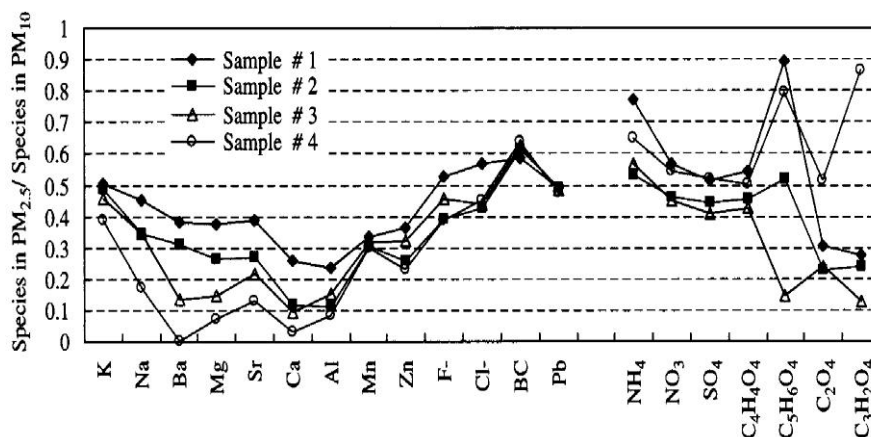
Dusičnan barnatý $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ je běžně používaným oxidovadlem při výrobě prskavek a je nasnadě, že při masovém hoření prskavek dojde k podstatnému zvýšení obsahu Ba v ovzduší. To dokládá graf na Obr. 3.3, který dokumentuje 1091-násobné strmé zvýšení obsahu Ba během festivalu. Pozoruhodný je 16-ti násobný nárůst As znázorněný na grafu (c), který lze vysvětlit nespecifickou kontaminací použitých komponent pyrotechnických složí.

Tabulka 3.8

Složení typické pyrotechnické směsi pro výrobu prskavek [10]

Komponenta	Obsah v %
dusičnan barnatý	50
železné piliny	30
dextrin	10
hliníkový prášek	8
stabilizátor	1,5
dřevěné uhlí	0,5

Oslavy příchodu čínského (lunárního) roku zahajuje Festival luceren, který doprovázejí nesčetné ohňostroje po celé Číně. Dlouhodobý zákaz odpalování ohňostroju ve velkých městech byl zrušen v roce 2006 a tak byla umožněna podrobná studie emisí v hlavním městě Peking [38]. Chemická analýza 4 vzorků vzdušných aerosolů $PM_{2,5}$ a 4 vzorků aerosolů PM_{10} byla provedena pomocí metody ICP-AES.



Obrázek 3.4

Distribuce hlavních složek kontaminantů v prachových frakcích $PM_{2,5}$ a PM_{10}

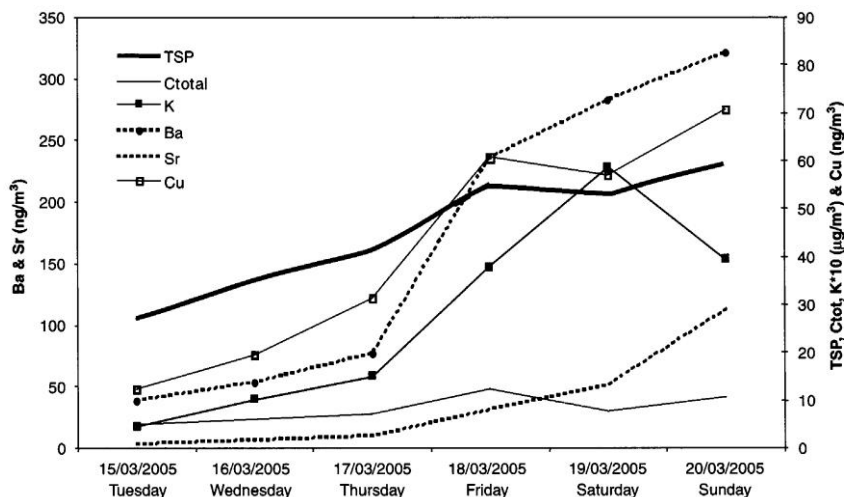
Grafy závislostí na Obr. 3.4 ilustrují nárůst koncentrací kontaminantů během festivalu (křivka #1) oproti běžnému dni (křivka #4). Koncentrace Ba se zvýšila 82x, což ilustruje běžné užívání dusičnanu barnatého v pyrotechnických složích barvicích plamen do zelena, běla a stříbrna [10].

Tabulka 3.9

Pyrotechnické složky barvicí plamen do zelena a běla [10]

Komponenta	Zelená v %	Bílá v %
Dusičnan barnatý	55	50
PVC	29	-
Hořčík	16	-
dusičnan strontnatý	-	10
Hliník	-	26
síra	-	8
černý prach	-	7

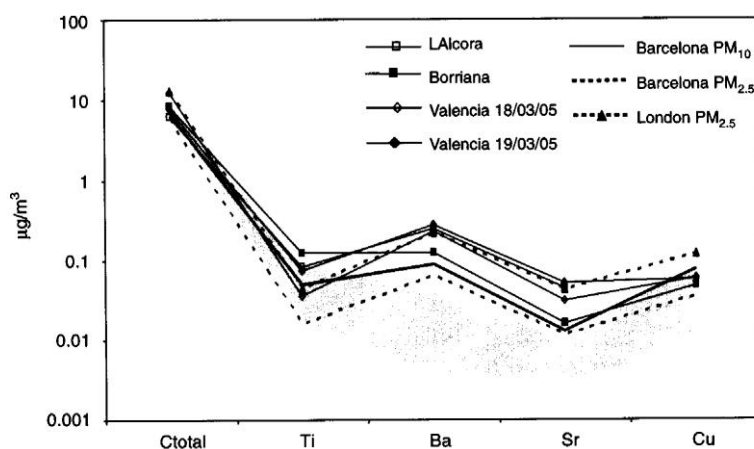
Oslavy sv. Josefa (Las Fallas) ve Valencii jsou doprovázeny mnoha ohňostroji a představují tak významný lokální zdroj kontaminace životního prostředí. Analýzou prachových částic metodou ICP-AES a ICP-MS byly získány průběhy koncentrací významných emisí způsobených odpalováním ohňostrojů [39]. Z grafů na Obr. 3.5 je patrný nárůst všech sledovaných emisí, přičemž nárůst koncentrace Ba z 39 na 322 $ng \cdot m^{-3}$ je nejvyšší



Obrázek 3.5

Změny koncentrací sledovaných prvků během festivalu Las Fallas

a odpovídá závěrům z předchozí části – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ je široce používaným oxidovadlem pyrotechnických složí. Výsledky měření z Valencie byly porovnány s podobnými údaji z oslav sv. Josefa ve Španělsku (Boriana, L'Alcora), sv. Jana (Barcelona) a festivalu Guy Fawkes v Londýně [39].



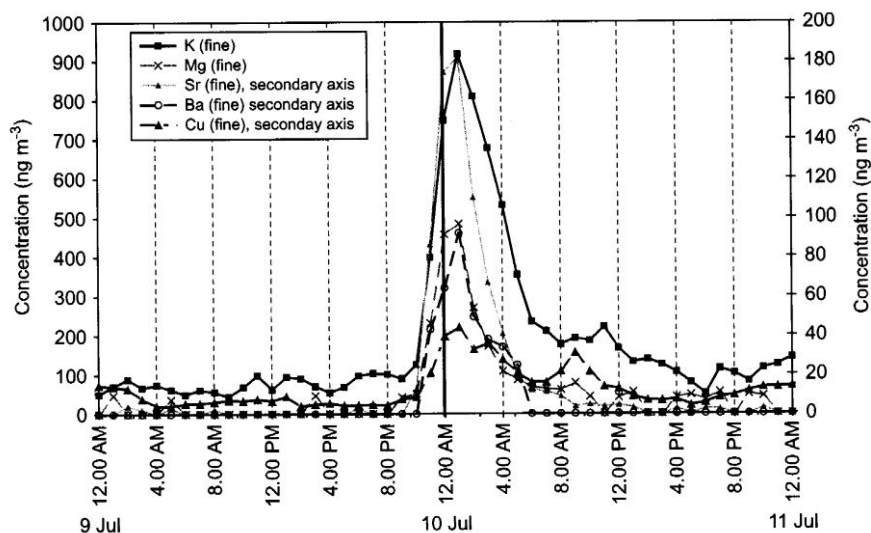
Obrázek 3.6

Koncentrace vybraných polutantů z rozdílných zdrojů emisí

Z Obr. 3.6 je zřejmé, že nárůst koncentrace všech sledovaných prvků je shodný pro všechna místa odběru. Za předpokladu, že použitá pyrotechnika ve Španělsku byla domácího původu a také v Británii šlo o domácí produkci, je používání $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ v pyrotechnických složích prakticky shodné.

Další environmentální měření kontaminace emisemi pocházejícími z ohňostrojů bylo uskutečněno v Miláně při příležitosti oslav výhry Itálie ve Světovém poháru FIFA v roce 2006 [40]. Pomocí ED rentgenové fluorescenční techniky (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Technique) byly analyzovány prachové částice na PTFE filtrech. Takto byly

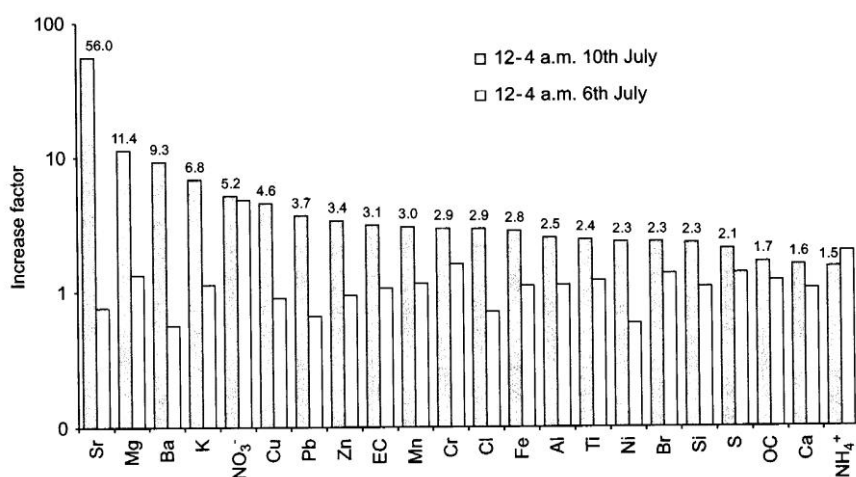
sledovány koncentrace Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Ba a Pb. Další prvky (jako např. V, As, Se, Zr a Mo) byly v principu detekovatelné, avšak jejich koncentrace nedosahovaly minimálního detekčního limitu (MDL) $2\text{--}20\text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$, přičemž experimentální celková nejistota se pohybovala v rozsahu 10-15 %.



Obrázek 3.7

Změny koncentrace vybraných prvků během ohňostroje v Miláně 9.-10.7.2006

Z průběhu změny koncentrací na obrázcích 3.7 a 3.8 je zřejmý ostrý nárůst všech vybraných prvků během konání ohňostroje (max. po půlnoci 10.7.). Vyšší koncentrace K (12x) a Mg (22x) v absolutním množství jsou pochopitelné s ohledem na zastoupení KNO_3 v používaném

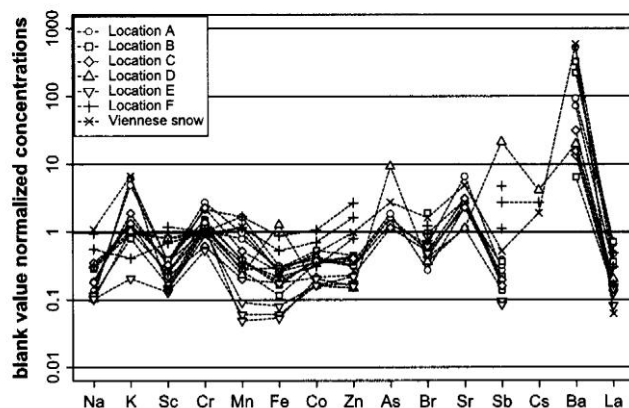


Obrázek 3.8

Porovnání relativních koncentrací vybraných prvků během ohňostroje 10.7. vs. noc předem (vyšší sloupce s čísly) s údaji pro noc 6.7. bez konání ohňostroje

černém prachu (75 %) a hořčíku ve většině barevných pyrotechnických složích. Nárůst koncentrace Ba (11x) lze vysvětlit používáním $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, případně $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ ve složích zeleně barvivých plamen.

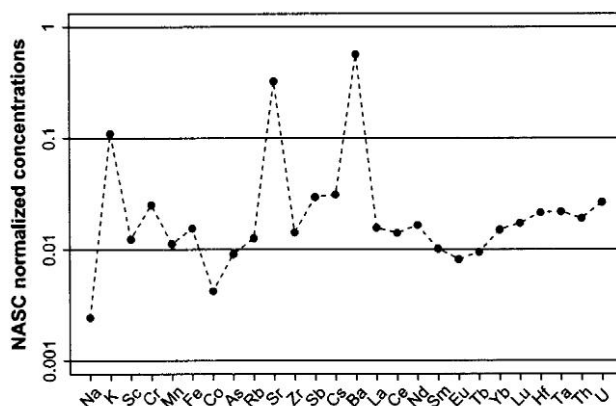
Kontaminaci padajícího sněhu během ohňostroje studoval pomocí instrumentální neutronové aktivační analýzy (INAA, Instrumental Neutron Activation Analysis)



Obrázek 3.9

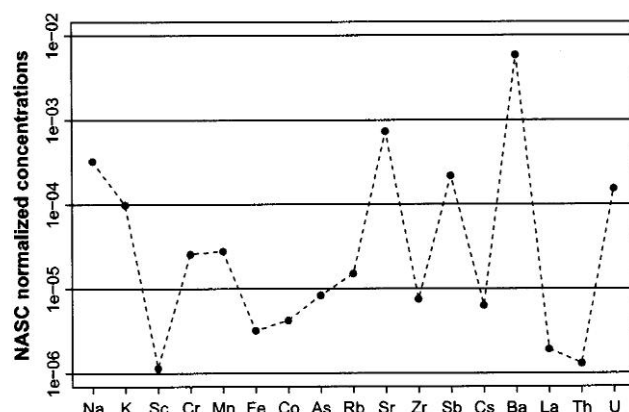
Koncentrace sledovaných prvků v čerstvě napadaném sněhu v různých lokalitách po ohňostroji

současně ve dvou lokalitách v Rakousku Steinhauser [41]. Pro měření byl vybrán silvestrovský ohňostroj 2007/2008 jednak v malé alpské vesničce Saalbach, tak v hlavním městě Vídni. V obou případech bylo shodně naměřeno výrazné zvýšení koncentrace K, Sr a zejména Ba, které dosáhlo až 580-ti násobku referentního stavu.



Obrázek 3.10

Koncentrace prvků ve sněhu lokality Saalbach



Obrázek 3.11

Koncentrace prvků ve sněhu lokality Vídeň

Překvapivý je nárůst Sb v lokalitě Vídeň. Ve studii nejsou uvedeny podrobnosti o použitých pyrotechnických složích, takže lze jen spekulovat o jeho původu z cracklingových směsí. Zvýšení koncentrace Na lze přisoudit používání NaCl v zimním období [41].

3.5.3 Olovo, kadmium

Používání sloučenin olova je mnohem méně časté než v případě sloučenin barya. Olovo se používá ve formě oxidu olovnatého PbO nebo zejména oxidu olovnato-olovičitého Pb₃O₄ ve složích s cracklingovým efektem. Výskyt kadmia je zcela nestandardní, neboť jeho použití jak v kovové formě, tak ve formě solí, nebylo v pyrotechnické literatuře doposud popsáno. Je-li tedy kadmium stanoveno v odebíraných vzorcích prachových částic během ohňostroje, jedná se o sekundární kontaminaci chemických látek použitých k přípravě pyrotechnických složí. Souhrn poznatků o výskytu, zdrojích a stanovení kovů v ovzduší (včetně olova a kadmia) byl publikován nedávno [42].

Z doposud sledovaných environmentálních dopadů hoření pyrotechnických složí se jeví jako nejvíce rizikový festival Diwali v Indii [36,37,43-45]. Při těchto oslavách "Svátku světla" jsou nejčastěji odpalovány petardy a páleny prskavky. Monitoringu Ba byla věnována pozornost v předchozí části 3.5.2. Výskytem těžkých kovů v produktech hoření pyrotechnických složí se začaly indické úřady zabývat po řadě úmrtí zejména dětí, neboť bylo prokázáno, že příčinou otrav byla intoxikace Pb a Cd [36,43]. Vyčerpávající vysvětlení případu stále schází, nicméně chemická analýza, provedená v Bombay Natural History Society Laboratory, Mumbai odhalila, že jak černý prach k výrobě petard, tak prskavky, obsahovaly abnormální množství Pb a Cd, viz. tabulka 3.iii.

Tabulka 3.10

Kontaminace pyrotechnických složek Pb a Cd [36,43]

Pyrotechnická složka	Pb ($\text{mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$)	Cd ($\text{mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$)
Černý prach	462	5,2
Prskavky	850	8

Analýzou prachových částic odebíraných během festivalové noci bylo nalezeno 40% zvýšení koncentrace Pb a 90,1% nárůst koncentrace Cd [44]. Maximální koncentrace vybraných kovů v prachových částicích během festivalu a den předem jsou uvedeny v tabulce 3.11.

Tabulka 3.11

Maximální a referentní koncentrace Pb a Cd během festivalu Diwali [44]

Kov	Den festivalu ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)	Cd ($\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$)
Pb	307,54	1,04
Cd	34,69	1,43

Podstatně nižší nárůst koncentrace Pb (8x) v prachových částicích $\text{PM}_{2,5}$ a PM_{10} byl zaznamenán při oslavě příchodu čínského roku v Pekingu v roce 2006 [38]. Při oslavách Las Fallas ve Valencii 2005 [39] došlo k nárůstu koncentrace Pb 22x (z referentní hodnoty 17 na $379 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$), viz také obr. 3.4. Konečně při oslavách vítězství ve Světovém poháru v Miláně v roce 2006 [40] došlo k 6-ti násobnému zvýšení koncentrace Pb (z 9 na $57 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$).

Všechny tyto studie spadají do období přijetí evropské normy ČSN-EN 14035 (2005) a nelze tedy vyvozovat závěry o jejím dodržování. Nejnovější studie ohňostroje z roku 2007 [41] se stanovením Pb pomocí INAA (viz výše) nezabývala.

4. Závěr

Literární rešerší pyrotechnické literatury a databázového systému Chemical Abstracts (SciFinder) byly shromážděny informace o složení pyrotechnických složí se zřetelem na toxicitu jednotlivých komponent. Bylo ukázáno, že pro řadu pyrotechnických efektů byly a jsou používány evidentně toxické sloučeniny.

Největší zastoupení mezi nimi zaujímají sloučeniny barya, zejména dusičnan barnatý $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ a chlorečnan barnatý $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$. Tato oxidovadla se používají ve směsích barvicích plamen do zelena. Obrovské množství dusičnanu barnatého se spotřebuje při výrobě prskavek.

Řada environmentálních studií zcela přesvědčivě dokumentuje nárůst koncentrace Ba jako důsledek odpalování ohňostrojů. Naměřené maximální koncentrace jsou až 1000-krát vyšší než referentní stav a dosahují hodnot přes $300 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. Co dostupná literatura nezachycuje, jsou environmentální dopady používání prskavek jako interiérových efektů. Zde dochází k uvolňování atomárního barya ve formě částicových aerosolů, které vykazují vysokou toxicitu s bronchiokonstrikčními efekty. Evropská norma pro pyrotechniku ČSN-EN 14035 problematiku barya neřeší a používání barnatých solí nijak neomezuje. Jako alternativa ke klasickým pyrotechnickým složím obsahujících chloristany jsou navrhovány sloučeniny s vysokým obsahem dusíku (High Nitrogen Energetic Materials, HNEM), avšak pro barvení plamene do zelena stále obsahují Ba^{2+} ionty [46].

Environmentální studie prachových částic zachycených během ohňostrojů zřetelně prokázaly až 300-násobný nárůst koncentrace Pb při maximální koncentraci přes $300 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$. V některých případech byly nalezeny i částice Cd s 30-ti násobným nárůstem koncentrace. Vysoké koncentrace Pb a Cd byly nalezeny také v černém prachu pro výrobu petard. Zde se zřejmě jednalo o kontaminaci výchozích surovin (KNO_3 , S nebo dřevěného).

V současné době by se již v Evropě neměly vyskytovat žádné pyrotechnické výrobky obsahující sloučeniny olova, neboť jejich užívání zakazuje evropská norma ČSN-EN 14035 (2005). Dovážená pyrotechnika z asijských zemí (převážně Číny) musí být výrobcem charakterizována i co se týče chemického složení, které je podmínkou atestace daného výrobku. Problém však spočívá v tom, že ne všechny národní zkušebny v zemích EU toto chemické složení ověřují a tak je možné, že se do Evropy stále dostávají pyrotechnické výrobky obsahující Pb, případně další těžké kovy.

Do budoucna by bylo žádoucí pokračovat v této studii i po experimentální stránce a tak ověřit nezávadnost importovaných pyrotechnických výrobků, zejména s cracklingovým efektem.

5. Použitá literatura

- [1] Conkling J. A.: *Chemistry of Pyrotechnics*. Marcel Dekker, New York 1985.
- [2] Shimizu T.: *Fireworks – The Art, Science and Technique*. Pyrotechnica Publications, Austin, Texas 1981.
- [3] Ellern H.: *Military and Civilian Pyrotechnics*. Chemical Publ. Co., Inc., New York 1968.
- [4] Greenwood N.N., Earnshaw A.: *Chemie prvků*, Oxford 1993.
- [5] Lead tetraoxide [on line], [cit. 16. 4. 2010]. Dostupné z:
<http://www.pyroguide.com/index.php?title=Lead_tetraoxide>.
- [6] Bismuth subcarbonate [on line], [cit. 26. 4. 2010]. Dostupné z:
<http://www.pyroguide.com/index.php?title=Bismuth_subcarbonate>.
- [7] Copper (II) oxide [on line], [cit. 26. 4. 2010]. Dostupné z:
<http://www.pyroguide.com/index.php?title=Copper_oxide>.
- [8] Crakling Micro-stars. In *PyroGuide* [on line], [cit. 16. 4. 2010]. Dostupné z:
<http://pyroguide.com/index.php?title=Crackling_Micro-stars>.
- [9] Shimizu T.: Studies on mixtures of lead oxides with metals (magnalium, aluminium, or magnesium). *Pyrotechnica* XIII, 10-18, 1990.
- [10] Lancaster R.: *Fireworks. Principles and Practice*. 2nd. Ed., Chemical Publishing, New York 1992.
- [11] Tichý M.: *Toxikologie pro chemiky*. Karolinium, Praha 2004.
- [12] Bezpečnostní list – Uhličitan lithný [on line], Fintex chemie [cit. 6. 5. 2010]. Dostupné z: <http://www.fintex.cz/editor/image/stranky3_soubory/uhlicitan-lithny.pdf>.
- [13] The Merck index, 14th Edn. Merck, Whitehouse Station 2006.
- [14] Bezpečnostní listy - Chloristan sodný [on line], lach:ner [cit. 6. 5. 2010]. Dostupné z:
<http://www.vitrum.cz/stazeni/Chemie/Chloristan_sodny.pdf>.
- [15] Bardoděj Z.: *Chemie v hygieně a toxikologii*. Karolinium, Praha 1994.
- [16] Barium [on line], [cit. 16. 4. 2010]. Dostupné z:
<<http://www.eco-usa.net/toxics/chemicals/barium.shtml>>.
- [17] Antimon [on line], [cit. 16. 4. 2010]. Dostupné z:
<<http://www.eco-usa.net/toxics/chemicals/antimony.shtml>>.
- [18] Grund S. C., Hanusch K., Breunig H. J., Wolf H. U.: Antimony and Antimony Compounds. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim 2006.
- [19] Copper [on line], [cit. 26. 4. 2010]. Dostupné z:
<<http://www.eco-usa.net/toxics/chemicals/copper.shtml>>.
- [20] Olovo [on line], [cit. 26. 4. 2010]. Dostupné z:
<<http://www.eco-usa.net/toxics/chemicals/lead.shtml>>.
- [21] Oxid olovičitý [on line], [cit. 26. 4. 2010]. Dostupné z:
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_olovičitý>.
- [22] Arsenic [on line], [cit. 26. 4. 2010]. Dostupné z:
<<http://www.eco-usa.net/toxics/chemicals/arsenic.shtml>>.
- [23] Zábavná pyrotechnika – Část 9: Práskající granule – Specifikace a metody zkoušení. ČSN EN 14035-9 (březen 2005).

- [24] Bezpečnostní list – Oxid měďnatý [online], Mach chemikálie [cit. 9.5.2010]. Dostupné z: <<http://www.mach-chemikalie.cz/download.php?id=293>>.
- [25] Bezpečnostní list – Dusičnan draselný [online], lach:ner [cit. 9.5.2010]. Dostupné z: <<http://www.vitrum.cz/stazeni/Chemie/Dusicnan%20draselny.pdf>>.
- [26] Bezpečnostní list – Oxid arzeniný [online], Fintex [cit. 9.5.2010]. Dostupné z: <http://www.fintex.cz/editor/image/stranky3_soubory/oxid-arsenity-.pdf>.
- [27] Steinhauser G., Klapötke T. M.: Using the chemistry of fireworks to engage students in learning basic chemical principles: A lesson in eco-friendly pyrotechnics. *J. Chem. Educ.* 2010, 87, 150-156.
- [28] Sass J.: US Department of defense and White house working together to avoid cleanup and liability for perchlorate pollution. *Int. J. Occup. Environ. Health* 2004, 10, 330-334.
- [29] Wilkin R. T., Fine D. D., Burnett N. G.: Perchlorate behavior in a municipal lake following fireworks displays. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 3966-3971.
- [30] Munster J., Hanson G. N., Jackson W. A., Rajagopalan S.: Tha fallout from fireworks: Perchlorate in total deposition. *Water Air Soil Pollut.* 2009, 198, 149-153.
- [31] Urbansky E. T.: Perchlorate as an environmental contaminant. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2002, 9, 187-192.
- [32] Ulihin A. S., Uvarov N. F., Mellander B.-E.: Conductivity of alkali perchlorates at High temperatures. *Solid State Ionics* 2008, 179, 228-230.
- [33] Stanbury J. B., Wingaarden J. B.: Effect of perchlorate on the human thyroid gland. *Metab., Clin. Exp.* 1952, 1, 533-539.
- [34] Hicks R., Caldas L. Q., Dare P. R., Hewitt P. J.: Cardiotoxix and bronchoconstrictor effects of industrial metal fumes containing baryum. *Archiv. Toxicol., Suppl.* 1986, 9, 416-420.
- [35] Smith R. M., Vu D. D.: Changes in forced expiratory flow due to air pollution from fireworks. *Environ. Res.* 1975, 9, 321-331.
- [36] Murty O. P.: Diwali toxicity. *J. Forensic Med. Toxicol.* 2000, 17, 23-26.
- [37] Kulshrestha U. C., Rao T. N., Azhaguvel S., Kulshrestha M. J.: Emissions and accumulation of metals in the atmosphere due to crackers and sparklers during Diwali festival in India. *Atmos. Environ.* 2004, 38, 4421-4425.
- [38] Wang Y., Zhuang G., Xu C., An Z.: The air pollution caused by the burning of fireworks during the lantern festival in Beijing. *Atmos. Environ.* 2007, 41, 417-431.
- [39] Moreno T., Querol X., Alastuey A., Minguillón M. C., Pey J., Rodriguez S., Miró J. V., Felis C., Gibbons W.: Recreational atmospheric pollution episodes: Inhalable metalliferous particles from fireworks displays. *Atmos. Environ.* 2007, 41, 913-922.
- [40] Vecchi R., Bernardoni V., Cricchio D., D'Alessandro A., Fermo P., Lucarelli F., Nava S., Piazzalunga A., Valli G.: The impact of fireworks on airborne particles. *Atmos. Environ.* 2008, 42, 1121-1132.
- [41] Steinhauser G., Sterba J. H., Foster M., Grass F., Bichler M.: Heavy metals from pyrotechnics in New Years Eve snow. *Atmos. Environ.* 2008, 42, 8616-8622.
- [42] Vojtěšek M., Mikuška P., Večeřa Z.: Výskyt, zdroje a stanovení kovů v ovzduší. *Chem. Listy*, 2009, 103, 136.144.
- [43] Poddar S. R.: Happy Diwali without crackers. Project work in Chemistry, Class 11, The Indian Public School, Erode, October 2009.

- [44] Barman S. C., Singh R., Negi M. P. S., Bhargava S. K.: Ambient air quality of Lucknow city (India) during use of fireworks on Diwali festival. *Environ. Monit. Assess.* 2008, 137, 495-504.
- [45] Barman S. C., Singh R., Negi M. P. S., Bhargava S. K.: Fine particles (PM_{2.5}) in ambient air of Lucknow city due to fireworks on Diwali festival. *J. Environ. Biol.* 2009, 30, 625- 632.
- [46] Steinhäuser G., Klapötke T. M.: „Green“ Pyrotechnics: A Chemists' Challenge. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3330-3347.

Seznam použitých zkratk

LC - Liquid chromatography – Kapalinová chromatografie

MS - Mass spectrometry – Hmotnostní spektrometrie

IC - Ion chromatography – Iontová chromatografie

ICP-MS - Inductively coupled plasma mass spectroscopy – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP-AES - Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy – Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

PTFE - Polytetrafluoretylen

ED - Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Technique – Energeticky disperzní rentgenová fluorescenční metoda

MDL - Minimum detectable level - Minimální detekovatelná koncentrace

INAA – Instrumental Neutron Activation Analysis – Instrumentální neutronová aktivační analýza