

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra analytické chemie

Porovnání metod stanovení aniontů v minerálních vodách

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor:

Bc. Eliška Masaříková

Studijní obor:

Analytická chemie

Vedoucí práce:

doc. Ing. David Milde, Ph.D.

2022 Olomouc

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Bc. Eliška Masaříková

Název práce: Porovnání metod stanovení aniontů v minerálních vodách

Typ práce: Diplomová

Pracoviště: Katedra analytické chemie

Vedoucí práce: doc. Ing. David Milde, Ph.D.

Rok odevzdání práce: 2022

Anotace: Diplomová práce je zaměřena na vývoj, následně validaci měřicích postupů nebo verifikaci již existujících měřicích postupů různých instrumentálních metod pro stanovení halogenidových aniontů v šesti vybraných přírodních a balených minerálních vodách. Na validaci a verifikaci měřicích postupů byly vybrány metody: ISE pro všechny halogenidy, ICP-MS pro chloridy, bromidy a jodidy, argentometrická titrace a průtoková coulometrie pro chloridy a UV-VS spektrometrie pro fluoridy. Jako vzorky byly vybrány balené přírodní minerální vody Vincentka, Zaječická hořká a Poděbradka a přírodní minerální vody Svatopluk a Cyril a Metoděj z Lázní Skalka a přírodní minerální voda Ottovka z Lázní Luhačovice. Všechny metody byly validovány a verifikovány na základě těchto charakteristik: linearita kalibračních křivek, mez detekce, mez stanovitelnosti, preciznost, pravdivost, selektivita a nejistota měření. Po validacích a verifikacích byly metrologické charakteristiky porovnány. Naměřené hodnoty reálných vzorků byly srovnány s hodnotami uvedenými na obalech Poděbradky a Zaječické hořké a hodnotami uvedenými v komplexních analýzách, které byly poskytnuté Lázněmi Luhačovice (Ottovka a Vincentka) a Lázněmi Skalka (Cyril a Metoděj a Svatopluk).

Klíčová slova: minerální vody, halogeny, ICP-MS, UV-VIS spektrometrie, iontově selektivní elektrody, argentometrická titrace

Počet stran: 79

Počet příloh: 2

Jazyk: Český

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Bc. Eliška Masaříková

Title: Comparison of methods for determination of anions in mineral waters

Type of thesis: Master's

Department: Department of Analytical Chemistry

Supervisor: doc. Ing. David Milde, Ph.D.

The year of submission: 2022

Annotation: The diploma thesis is focused on the development, subsequent validation of measuring procedures or verification of existing measuring procedures of various instrumental methods for the determination of halide anions in six selected natural and bottled natural mineral waters. The following methods were selected for validation and verification of measurement procedures: ISE for all halides, ICP-MS for chlorides, bromides and iodides, argentometric titration, and flow coulometry for chlorides and UV-VS spectrometry for fluorides. Like the samples were selected bottled natural mineral waters Vincentka, Zaječická hořká and Poděbradka and natural mineral waters Svatopluk and Cyril and Metoděj from the Skalka spa and natural mineral water Ottovka from the Luhačovice spa. All methods were validated and verified on the basis of the following characteristics: linearity of calibration dependences, limit of detection, limit of quantification, precision, truthfulness, selectivity, and measurement uncertainty. After validations and verifications, the metrological characteristics were compared. The measured values of real samples were compared with the values given on the label of Poděbradka and Zaječická hořká and the values given in the complex analyzes provided by the Luhačovice spa (Ottovka and Vincentka) and the Skalka spa (Cyril and Metoděj and Svatopluk).

Keywords: mineral waters, halogens, ICP-MS, UV-VIS spectrometry, ion selective electrodes, argentometric titration

Number of pages: 79

Number of appendices: 2

Language: Czech

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Souhlasím s tím, aby má práce byla zpřístupněna v knihovně Katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci a v informačním systému Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne

Podpis

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat svému vedoucímu doc. Ing. Davidu Mildemu, Ph.D. za jeho trpělivost, vstřícnost, cenné rady a čas, který věnoval při zpracování mé práce.

V neposlední řadě bych chtěla poděkovat svojí rodině za podporu po celou dobu studia.

Tato závěrečná práce byla finančně podpořena Interní grantovou agenturou UP IGA_PrF_2021_021.

Obsah

1	Úvod	1
2	Teoretická část	2
2.1	Definice	2
2.1.1	Definice minerální vody	2
2.1.2	Definice balené vody	3
2.2	Lázně v ČR	3
2.2.1	Lázně Luhačovice	4
2.2.2	Lázně Skalka	5
2.2.3	Lázně Poděbrady	5
2.2.4	Lázně Teplice v Čechách	6
2.3	Halogeny	7
2.3.1	Fluor	7
2.3.2	Chlor	7
2.3.3	Brom	8
2.3.4	Jód	8
2.4	Validace měřicího postupu	9
2.4.1	Lineární a pracovní rozsah	9
2.4.2	Mez detekce	10
2.4.3	Mez stanovitelnosti	10
2.4.4	Preciznost	11
2.4.5	Pravdivost	11
2.4.6	Selektivita	12
2.4.7	Nejistota měření	12
2.5	Metody stanovení halogenidů	13
2.5.1	Stanovení fluoridů	13
2.5.2	Stanovení chloridů	19

2.5.3	Stanovení bromidů a jodidů	23
2.6	Validační parametry popsaných metod z literatury.....	31
3	Experimentální část	32
3.1	Chemikálie	32
3.2	Vzorky	33
3.3	Přístroje a pomůcky.....	33
3.4	Stanovení halogenidů pomocí ISE	34
3.4.1	Příprava kalibračních roztoků	34
3.4.2	Příprava vzorků	35
3.4.3	Příprava certifikovaných referenčních materiálů	35
3.4.4	Pracovní postup	35
3.4.5	Validace měřicího postupu	36
3.5	Stanovení chloridů, bromidů a jodidů pomocí ICP-MS.....	38
3.5.1	Příprava kalibračních roztoků	38
3.5.2	Příprava vzorků	38
3.5.3	Příprava certifikovaných referenčních materiálů	38
3.5.4	Pracovní postup	39
3.5.5	Validace měřicího postupu	39
3.6	Stanovení fluoridů pomocí UV-VIS spektrometrie	41
3.6.1	Příprava činidel	41
3.6.2	Příprava kalibračních roztoků	41
3.6.3	Příprava vzorků	41
3.6.4	Příprava certifikovaných referenčních materiálů	42
3.6.5	Pracovní postup	42
3.6.6	Verifikace měřicího postupu	42
3.7	Argentometrické stanovení chloridů	43
3.7.1	Příprava standardního roztoku NaCl	43

3.7.2	Příprava vzorků	43
3.7.3	Příprava certifikovaných referenčních materiálů	44
3.7.4	Pracovní postup	44
3.7.5	Validace měřicího postupu	44
3.8	Stanovení chloridů pomocí průtokové coulometrie	45
3.8.1	Příprava kalibračních roztoků	45
3.8.2	Příprava vzorků	46
3.8.3	Pracovní postup	46
3.8.4	Verifikace měřicího postupu	46
3.9	Statistické zpracování dat.....	47
4	Výsledky a diskuse	48
4.1	Validace a verifikace měřicích postupů	48
4.1.1	Linearita kalibračních závislosti.....	48
4.1.2	Mez detekce a mez stanovitelnosti	49
4.1.3	Preciznost	50
4.1.4	Pravdivost	52
4.1.5	Selektivita.....	54
4.1.6	Nejistota měření	56
4.2	Reálné vzorky.....	59
4.2.1	Fluoridové anionty	59
4.2.2	Chloridové anionty	61
4.2.3	Bromidové a jodidové anionty	64
4.3	Diskuze naměřených validačních parametrů.....	68
5	Závěr.....	71
6	Použitá literatura.....	73
7	Seznam použitých zkratk	79
8	Přílohy	I

1 Úvod

Tato diplomová práce navazuje na moji bakalářskou práci, kde byly analyzovány přírodní minerální vody z Lázní Skalka. V bakalářské práci bylo ověřeno, že iontově selektivní elektrody jsou velmi vhodné pro stanovení halogenidových aniontů v minerálních vodách, proto se i zde využily iontově selektivní elektrody pro stanovení halogenidů v minerálních vodách. V této práci se neomezují pouze na Lázně Skalka, ale halogenidy byly také analyzovány ve třech balených přírodních minerálních vodách a v přírodní minerální vodě Ottovka, která byla odebrána v Lázních Luhačovice.

Cílem diplomové práce bylo vyvinout a validovat či verifikovat měřicí postup pro nejméně dvě analytické metody na stanovení každého halogenidu. Jako nejvhodnější a doporučované metody pro chloridové anionty jsou argentometrická titrace a iontově selektivní elektroda, které byly také zvoleny v této práci. Navíc byly také vyzkoušeny metody průtoková coulometrie a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Na stanovení fluoridů ve vodách se nejčastěji využívá iontově selektivní elektrody nebo spektrometrické metody, které byly také zvoleny v této práci. Pro bromidové a jodidové anionty byly zvoleny metody hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a iontově selektivní elektrody. [1]

Chloridová ISE je v analytické chemii dobře zavedená, proto je často využívána. Argentometrická titrace se nejčastěji využívá s dusičnanem stříbrným jako titrační čidlo a s vizuální nebo potenciometrickou indikací. ISE je vhodná pro minimum interferencí při použití vhodného pufru a u spektrometrických metod je velmi výhodné stanovení fluoridů pomocí metody SPANDS, která je rychlá a relativně tolerantní k interferencím. ISE u bromidů a jodidů jsou také vhodné díky dobré selektivitě a ICP-MS má dobrou citlivost a nízké meze detekce při analýzách vod. [1–3]

Chloridové a fluoridové anionty se nacházejí téměř ve všech minerálních vodách, proto je dobré se zaměřit na jejich stanovení. Bromidové a jodidové anionty jsou přítomné v menším množství, ale i přesto jsou v některých minerálních vodách výrazně zastoupeny. Jód a fluor jsou navíc esenciální prvky, které jsou nezbytné pro správnou funkci štítné žlázy a zubní skloviny, takže je potřeba znát jejich koncentrace v minerálních vodách, aby se mohly doplnit při nedostatku těchto prvků. [4–5]

2 Teoretická část

2.1 Definice

2.1.1 Definice minerální vody

Minerální vodu lze popsat jako podzemní vodu, která se svými vlastnostmi výrazně liší od ostatních, a to tím, že mají vyšší koncentrace některých iontů oproti ostatním vodám. Jejich mineralizace je způsobena mnoha činiteli, např. typem a strukturou hornin, se kterými přichází do styku, složení původních vod ze kterých vznikají minerální vody a další. Tvorba těchto vod může být buď jedno etapová (voda se obohacuje látkami z hornin) nebo ve více etapách (např. zvyšování teploty, obohacování CO_2 , sorpce, oxidace...) Tyto podzemní mohou být využity k léčebným účelům, k výrobě solí či k účelům energetickým. [6–7]

Přírodní léčivé zdroje a přírodní minerální vody jsou přesně definované zákonem č. 164/2001 Sb. neboli lázeňským zákonem. Tento zákon stanovuje podmínky pro vyhledávání, ochranu, využívání a další rozvoj přírodních léčivých zdrojů a zdrojů přírodních minerálních vod. [8]

Dle tohoto zákona je přírodní léčivý zdroj přirozeně se vyskytující minerální voda, plyn nebo peloid, které jsou vhodné pro léčebné využití. Přírodní léčivý zdroj musí mít osvědčení podle tohoto zákona. [8]

Minerální voda je přirozeně se vyskytující podzemní voda, která není znečištěná, teplotu má vyšší než $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ nebo obsahuje radioaktivní radon nad $1,5\text{ kBq l}^{-1}$. Obsah rozpuštěných pevných látek musí být nejméně 1 g l^{-1} nebo musí obsahovat nejméně 1 g l^{-1} rozpuštěného CO_2 či obsahovat jiný chemický prvek významný pro zdraví. [8]

Zdrojem přírodní minerální vody je podzemní voda, která se přirozeně vyskytuje. Musí mít původní čistotu, stálé vlastnosti a složení. Díky obsahu minerálních látek a stopových prvků nebo jiných součástí má fyziologické účinky na tělo. Může být využita jako potravina a k výrobě balených minerálních vod. [8]

Vyhláška o zdrojích a lázních č. 423/2001 Sb., rozděluje přírodní minerální vody podle celkové mineralizace, obsahu rozpuštěných plynů a obsahu významných složek, pH, radioaktivity, přirozené teploty u vývěru jako vody, osmotického tlaku, hlavních složek a využitelnosti. [9]

2.1.2 Definice balené vody

Vyhláška č. 275/2004 Sb. stanovuje požadavky na zdravotní nezávadnost balených vod a způsob jejich úprav. V této vyhlášce jsou rozlišeny čtyři druhy balených vod:

- Přírodní minerální balená voda je výrobek z přírodní minerální vody získané ze zdroje přírodní minerální vody, která musí mít vlastnosti umožňující použití jako potrava a musí být schválena ministerstvem zdravotnictví.
- Balená pramenitá voda je výrobek z kvalitní vody z chráněného podzemního zdroje, která musí být upravována pouze UV zářením a je vhodná pro požívání dětmi i dospělými.
- Balená kojenecká voda je výrobek z kvalitní vody z chráněného podzemního zdroje, která musí být upravována pouze UV zářením. Tato voda je vhodná pro požívání všemi skupinami obyvatel a pro přípravu kojenecké stravy.
- Balená pitná voda je pitná voda splňující požadavky zvláštního právního předpisu.

[10]

Na obalech balených kojeneckých, pramenitých a přírodních minerálních vod musí vždy být uveden název zdroje, ze kterého je voda čerpána a lokalita, kde se zdroj nachází. Také musí být uvedeny údaje o charakteristickém složení a způsobu skladování. [11]

V dnešní době roste popularita balených vod. Trh s balenou vodou je nejdynamičtější se rozvíjející odvětví nealkoholických nápojů, každý rok roste o 7 %. Největší spotřebitelé balené vody jsou v Západní Evropě. Tento úspěch je způsoben efektivním marketingem, ale také z důvodů bezpečnosti, kvality, chuti a vůně. Lidé mají pocit, že pití balené pitné vody prospívá zdraví, což není vždy pravda. Balené přírodní minerální vody jsou vnímány jako přirozené a originální, neobsahující žádné přísady. Voda z kohoutku má často stejnou, ne-li vyšší kvalitu než balená voda a při tom nižší cenu. [12–13]

2.2 Lázně v ČR

V této diplomové práci jsou vybrány čtyři lázeňská místa, z nichž byly analyzovány přírodní minerální vody Vincentka, Ottovka, Cyril a Metoděj, Svatopluk, Poděbradka a Zaječická hořká.

2.2.1 Lázně Luhačovice

Lázně Luhačovice jsou největší a nejnavštěvovanější lázně na Moravě. Patří mezi nejkrásnější lázně v České republice a to díky zajímavé architektuře a malebné přírodě Bílých Karpat. Jejich lázeňská tradice trvá více než 300 let. Pravidelně zde skládal a pobýval hudební skladatel Leoš Janáček, kterého lázně velmi inspirovaly. [14]

Jedinečné přírodní minerální prameny jsou svým složením vhodné hlavně k léčbě dýchacích cest, kde se lázně řadí ke světové špičce. Lázně spravují 10 minerálních pramenů. K nejznámějším jednoznačně patří pramen Vincentka. [14]

2.2.1.1 Pramen Vincentka

O Vincentce se již psalo od konce 17. století a je klenotem luhačovických minerálních pramenů. Je jímána v hloubce 50,2 m. Na konci 18. století bylo u pramene postaven pavilon ve tvaru kaple. [15–16]

Vincentka je originální a jedinečná, její složení je způsobeno mísením zbytkové mořské vody, prosté podzemní vody a přírodního oxidu uhličitého. Vyvážený obsah minerálních solí umožňuje rozpouštění hlenů v dýchacích cestách, ale také v žaludku a střevech. Zlepšuje dýchání, mírní cukrovku a je vhodná při onemocněních vředových chorobách žaludku, dvanácterníku nebo chronickém zánětu slinivky. Pouze jeden doušek zajistí denní dávku jódu. Je vhodná hlavně k pitným kúrám, kloktání a inhalacím. [17]

2.2.1.2 Pramen Ottovka

Patří mezi nejlidovější prameny, díky kruhovému pavilonu, který je grafický symbol Lázní Luhačovice. Ottovka původně vytékala volně, ale v roce 1905 byla zachycena v kamenném sklípku. Vyvěrá o 10 metrů výše než všechny ostatní prameny v Lázních Luhačovice. [18–20]

Ottovka má zvýšený obsah jódu, bromidů a kyseliny borité, ale je méně mineralizovaná než ostatní prameny. Využívá se hlavně k pitným kúrám a stejně jako Vincentka se používá na léčbu dýchacích cest, trávicího ústrojí, cukrovky a také pohybového ústrojí. [18, 20]

2.2.2 Lázně Skalka

Lázně Skalka jsou malé sirnatoalkalické lázně v obci Skalka poblíž Prostějova. Byly založeny v roce 1928 Vilémem Sonnevend. V roce 1938 prováděl přední český geolog doc. Dr. Ed. Schnabal průzkumné vrty, během kterých byl objeven artézský pramen minerální, který tryskal do výšky 3 metrů. [21–22]

I přes malou velikost lázní je složení jejich minerálních vod zcela jedinečné a nemá v ČR obdoby. Minerální prameny v lázních se využívají hlavně k pitným kúrám na lačno, ale také na koupele, které slouží k léčbě nemocí pohybového ústrojí a revmatického charakteru. [21–22]

2.2.2.1 Prameny Cyril a Metoděj, Svatopluk

Oba prameny jsou vrtané. Pramen Cyril a Metoděj byl vyvrtán v roce 1938 do hloubky 80 m. Zhruba 7 metrů od pramene Cyril a Metoděj byl v roce 1968 vyvrtán vrt Svatopluk III do hloubky 40 m. [21]

Složení obou pramenů je jedinečné ve větším množství KCl a jeho ideální poměr k NaCl. Pramen Svatopluk přináší užitek při překyselení a onemocnění žaludku, také při vředové chorobě žaludku a dvanácterníku. Pramen Cyril a Metoděj pomáhá při zánětlivém onemocnění tlustého střeva a má pozitivní účinek na funkci jater, hlavně při začínající cirhóze. [23]

2.2.3 Lázně Poděbrady

Lázně Poděbrady jsou největší lázně ve Středočeském kraji. Založeny jsou od roku 1908, ale počátky lázeňství v Poděbradech jsou již od 17. století. Od té doby návštěvníky lákají romantické parky s květinovými hodinami, což je ideální nejen pro léčbu, ale také na regeneraci a odpočinek. V těchto lázních pobývali významní hosté jako např. T. G. Masaryk, E. Beneš, či V. Burian a další. [24–25]

Poděbrady se specializují hlavně na léčbu srdečních obtíží, ale také se zde léčí cukrovka, onkologické onemocnění či pohybové ústrojí. Jako léčebný zdroj se využívá hlavně přírodní minerální voda Poděbradka. Také jsou zde k dispozici unikátní uhlíčitě koupele či různé wellness služby. [24–25]

2.2.3.1 Poděbradka

Tato přírodní kyselka potěšuje odběratele více než 100 let. Poděbradka je hydrogenuhličitano-chlorido-sodno-vápenatého typu a byla první ochucená minerální voda na světě. Díky jejímu objevu vznikly lázně v Poděbradech. První láhev této kyselky byla načerpána v roce 1908 a Po druhé světové válce se začala vyrábět ochucená minerální voda s příchutí pomeranče a citronu. [26]

2.2.4 Lázně Teplice v Čechách

Historie těchto lázní začala už roku 1154 a byly to vůbec první lázně v Česku, ale i v celé střední Evropě. Zde se začaly používat přírodní prameny více než dvě století před ostatními střeoevropskými lázněmi. Lázně Teplice v Čechách byly založeny českou královnou Juditou. Často byly lázně navštěvovány evropskou aristokracií a panovníky jako císařem Františkem Josefem I. nebo ruským carem Petrem Velikým, ale také skladatelem Ludwigem van Beethovenem či básníkem Johannem Wolfgangem Goethem a dalšími. [25, 27]

V současnosti v těchto lázních léčí převážně onemocnění pohybového ústrojí, kde patří ke špičce v České republice, dále problémy nervového nebo cévního původu. K léčbě se využívají hlavně termální prameny a pitné kúry Bílinské kyselky, která patří k nejznámějšímu prameni. [28]

2.2.4.1 Zaječická hořká

Tato přírodní minerální voda je známá od roku 1725, kdy byla objevena Dr. Fridrichem Hoffmannem. Od této doby se užívá v lázních Teplice v Čechách. Významný chemik J. Berzelius provedl podrobnou analýzu Zaječické hořké. [29]

Patří mezi legendy světového lékařství a je známá jako spolehlivý přírodní detoxikant a projímadlo (díky vysoké koncentraci MgSO_4). Dá se používat i dlouhodobě bez vedlejších účinků po operacích střev nebo při dlouhodobém pobytu na lůžku. Patří do kategorie „pravá hořká voda“ a je známá jako nejčistší hořkosolný pramen. [25, 30]

2.3 Halogeny

Halogeny jsou nekovové prvky sedmnácté skupiny. Jejich název je odvozen z řečtiny a má význam solitvorný. Mají vysokou reaktivitu, takže se vyskytují pouze ve sloučeninách nebo jako homonukleární dvojjatomové molekuly. Většinou halogeny vytváří jednomocné negativní anionty X^- (halogenidy), které vyvážejí se všemi prvky periodického systému, kromě He, Ne a Ar. Halogenidy jsou nejvýznamnější sloučeniny halogenů. Chlor, brom a jod mají podobné vlastnosti, ale výrazně se od nich odlišuje fluor. [4, 31]

2.3.1 Fluor

Fluor má nejvyšší elektronegativitu ze všech prvků a je mnohem reaktivnější než ostatní halogeny. Za normální teploty je fluor nazelenalý dvojjatomový plyn. Má pouze jeden stálý izotop ^{19}F . Stejně jako dusík a kyslík vytváří s vodíkem vodíkové vazby. Díky jeho vysoké elektronegativitě jsou jeho sloučeniny téměř všechny iontového charakteru. Téměř se všemi prvky reaguje za normální nebo zvýšené teploty a tyto reakce mají často bouřlivý charakter. Prvky při reakcích s fluorem obvykle přecházejí na své nejvyšší oxidační stavy. Jeho velká reaktivita je také částečně způsobena slabou vazbou F-F. [31]

V přírodě a ve vodách je fluor nejčastěji rozšířen ve formě minerálů jako kazivec (fluorit) CaF_2 , kryolit Na_3AlF_6 a fluorapatit $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$. V menší míře se fluoridy uvolňují do vod při zvětvávání a vyluhování žul a slíd. V podzemních vodách jsou fluoridy v nízkých koncentracích v setinách až desetínách mg l^{-1} , ale některé minerální vody jsou mimořádně bohaté na fluoridy, kde se vyskytují v jednotkách mg l^{-1} . [5, 31]

Fluor je esenciální prvek nezbytný pro život. Dostatek fluoru je důležitý pro zubní sklovinu jako prevence zubního kazu, ale užitečná koncentrace je přibližně do 1 mg l^{-1} , při vyšších koncentracích dochází k poškození kostní dřevě a dentální fluoróze. V méně mineralizovaných vodách může působit toxicky na vodní živočichy. [5]

2.3.2 Chlor

Za normální teploty je chlor zelený dvojjatomový plyn. Přírodní chlor je tvořen dvěma izotopy ze 75 % izotopem ^{35}Cl a z 25 % izotopem ^{37}Cl . Chlor je mírně rozpustný

ve vodě, ale jeho halogenidy jsou velmi dobře rozpustné. Stejně jako fluor reaguje téměř se všemi prvky přímo. [4, 31]

V přírodě se vyskytuje hlavně jako chlorid sodný v mořské vodě a v slaných jezerech, v menší míře je v podzemních vodách rozpuštěn jako chlorid draselný. Do vody se chloridy také dostávají vyluhováním a zvětráváním hornin a půd. Chloridy patří mezi základní anionty v přírodních a užitkových vodách a řadí se mezi nezávadné ionty. V prostých podzemních vodách jsou v jednotkách až desítkách mg l^{-1} , ale v některých minerálních vody jsou ve stovkách až tisících mg l^{-1} . [4–5]

2.3.3 Brom

Přírodní brom je tvořen dvěma izotopy z 50,4 % izotopem ^{79}Br a ze 49,4 % izotopem ^{81}Br . Rozpustnost bromu ve vodě je přibližně stejná jako u chloru. Dobře se mísí s organickými nepolárními rozpouštědly jako sirouhlík nebo tetrachlormethan. Za normální teploty se vyskytuje jako těžká temně červená kapalina. Jeho reaktivita je mnohem nižší než u chloru. [31]

V přírodě brom doprovází chlor v mořské vodě, a to ve formě bromidů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin. Dále se brom nachází ve fosilních minerálních vodách a v ropných vodách. V podzemních a povrchových vodách jsou bromidy v jednotkách až desítkách $\mu\text{g l}^{-1}$, v minerálních vody jsou ve stovkách až tisících $\mu\text{g l}^{-1}$. [5, 31]

2.3.4 Jód

Jód je za normálních podmínek černá pevná látka, která za atmosférického tlaku lehce sublimuje, a její páry jsou fialové. Na světle má lehký kovový lesk. Rozpustnost ve vodě je velmi malá. Dobře se rozpouští v nepolárním sirouhlíku nebo tetrachlormethanu stejně jako brom. Se škrobem vytváří charakteristické modré komplexy. Přírodní jód je tvořen pouze jedním izotopem ^{127}I . [31]

V přírodě jód doprovází chlor v mořské vodě, a to ve formě jodidu, i když je v nižší koncentraci než brom. Dále se jód nachází ve fosilních minerálních vodách a v ropných vodách. Ve formě jodičnanu je přítomen v čilském ledku. Větší množství jodu je obsaženo v mléce. Některé druhy mořských živočichů a rostlin soustřeďují jód ve svých tělech. Jodidy jsou nestálé sloučeniny, snadno přecházejí na jodičnany. V podzemních

a povrchových vodách jsou koncentrace do $5 \mu\text{g l}^{-1}$, v minerálních vodách jsou v desítkách až stovkách $\mu\text{g l}^{-1}$. [5, 31]

Jód je esenciální prvek. Je klíčový pro správnou funkci štítné žlázy, rozvoj mozku a rozmnožovacích orgánů. Při nedostatku jodu dochází k hypertrofii. Pro zajištění dostatku jodu se přidává jodid draselný do kuchyňské soli. Molekulový jod je toxický pro vodní organismy. [5]

2.4 Validace měřicího postupu

Validací měřicího postupu hodnotíme výkon testovacího měřicího postupu a vhodnost tohoto měřicího postupu pro daný účel. Pokud používáme měřicí postup normovaný nebo měřicí postup od výrobce, musíme u tohoto měřicího postupu provést verifikaci měřicího postupu. Verifikace měřicího postupu je provedení určitých experimentů, kterými prokážeme, že měřicí postup funguje u koncového uživatele. Validace i verifikace jsou plánované procesy. Vždy se před zahájením experimentů stanoví rozsah validace/verifikace. [32–33]

Přesná definice validace podle VIM 3 zní „*Ověřování, že specifické požadavky jsou přiměřené pro zamýšlené použití.*“ a přesná definice verifikace zní „*Poskytnutí objektivního důkazu, že daná položka splňuje specifické požadavky.*“ [32]

Výsledky chemických měření jsou vázaná na certifikované referenční materiály (CRM), proto se používají na přípravu kalibrace a pro zajištění požadované kvality během validace/verifikace. Všechny CRM obsahují certifikát s hodnotou specifikované vlastnosti, nejistotou a prohlášením o metrologické návaznosti. CRM jsou materiály, které jsou dostatečně stabilní a homogenní vzhledem k jedné či více specifikovaným vlastnostem. [32]

Validují se následující charakteristiky: lineární a pracovní rozsah, mez detekce, mez stanovitelnosti, preciznost, pravdivost, robustnost, selektivita, nejistota měření. [32]

2.4.1 Lineární a pracovní rozsah

Lineární rozsah je rozsah koncentrací, kde je odezva přímo úměrná změně koncentrace. Pracovní rozsah je rozsah koncentrací, ve kterém bylo prokázáno, že měřicí

postup poskytuje výsledky, které jsou vhodné pro daný účel. Dolní konec pracovního rozsahu je definován LOD nebo LOQ podle potřeby pro danou aplikaci. Horní konec je obvykle označen změnou citlivosti. [33]

2.4.2 Mez detekce [32, 34–35]

Mez detekce (LOD) je definována jako nejnižší množství analytu ve vzorku, které lze detekovat, ale není kvantifikovatelné jako exaktní hodnota.

Mez detekce může být odhadnuta pěti experimentálními přístupy:

1. Pomocí směrodatných odchylek získaných z opakovaného měření slepých vzorků nebo vzorků s velmi malým obsahem analytu. Slepé pokusy se obvykle měří 6–10×. Pro výpočet se používá rovnice 1.

$$y_{LOD} = y_{bl} + 3 \cdot s_{bl} \quad (1)$$

kde y_{bl} je signál slepého pokusu, s_{bl} směrodatná odchylka z opakovaného měření slepého vzorku, 3 je dáno konvencí

2. Jako trojnásobek poměru signálu vzorku k šumu.
3. Detekční parametry se odvodí nepřímou z parametrů kalibrační závislosti. Zde ale musí platit, že na kalibraci jsou použity standardy se stejnou maticí jako reálné vzorky.
4. Z průsečíku dvou přímek proložených úsekem kalibrační přímky, kde odezva ISE vykazuje tzv. supernenstovské chování a úsekem, kde odezva ISE na koncentraci již nezávisí.
5. Ze směrodatných odchylek získaných z opakovaného měření vzorků s koncentrací pětinasobku experimentálně získaných mezí detekcí pro ISE (rovnice 2). Takto se získá mez detekce metody (MLD).

$$MLD = t \cdot s_{vz} \quad (2)$$

kde t je t-hodnota Studentova rozdělení (3,143), s_{vz} je směrodatná odchylka z opakovaného měření vzorku ($c = 5 \times LOD$ pro ISE)

2.4.3 Mez stanovitelnosti

Mez stanovitelnosti (LOQ) je dána konvencí jako nejnižší množství analytu ve vzorku, které lze stanovit jako exaktní hodnotu se stanovenou nejistotou. Obvykle se mez

stanovitelnosti odhaduje jako desetinásobek směrodatné odchylky z opakovaného měření slepého pokusu (rovnice 3) nebo 10× poměr signál/šum. [32]

$$LOQ = 10 \cdot s_{bl} \quad (3)$$

kde 10 a s_{bl} viz rovnice 1 [32]

2.4.4 Preciznost [32–33]

Preciznost je definována jako těsnost shody mezi naměřenými hodnotami veličiny. Nejčastěji se vyjadřuje jako směrodatná odchylka nebo relativní směrodatná odchylka, které se získají opakovaným měřením certifikovaného referenčního materiálu nebo jiného stabilního vzorku.

Pokud se zachová stejný postup měření, stejný pracovník, stejný materiál, stejný měřicí přístroj, stejné pracovní podmínky a v krátkém časovém úseku jedná se o opakovatelnost. Pokud se zachová stejný postup měření, stejné místo a opakování měření na stejném nebo obdobném objektu v rozšířeném časovém úseku, ale může dojít ke změně v dalších podmínkách (měřicí systém, kalibrace, kalibrátory) jedná se o mezilehlou preciznost. Pokud dojde ke změně místa, pracovníků, měřicího systému, měřicího postupu a opakované měření na stejném nebo obdobném objektu jedná se o reprodukovatelnost.

2.4.5 Pravdivost [32]

Pravdivost měřicího postupu se používá pro vyhodnocení kvality výsledků. Pravdivost je kvalitativní údaj, která se vyjadřuje třemi způsoby:

1. Pomocí vychýlení: Vychýlení (b) je definována jako těsnost shody mezi aritmetickým průměrem opakovaných naměřených hodnot CRM (který má hodnotu vlastnosti blízkou hodnotám zkušebních vzorků) a referenční certifikované hodnoty CRM (vyjadřuje rovnice 4).

$$b = \bar{x} - x_{ref} \quad (4)$$

kde $\bar{x}$ aritmetickým průměrem výsledků, x_{ref} referenční hodnota

2. Pomocí testování výtěžnosti: Výtěžnost (R_f) se spočítá jako podíl rozdílu naměřené hodnoty veličiny se známým množstvím standardu (standardní přídatek) a vzorku bez přídatku a přidaného množství (rovnice 5). Výtěžnost nám říká, jak velké množství

analytu obsaženého ve vzorku je měřicí postup schopna postřehnout. Výťažnost by se měla ověřovat na více koncentračních úrovních (alespoň na 2), které jsou zahrnuty v pracovní rozsahu metody. Obvyklý akceptovatelný interval výťažnosti je od 80 do 120 %.

$$R_f (\%) = \frac{c_{obs}}{c_{ref}} \cdot 100 \quad (5)$$

kde c_{obs} odpovídá pozorovanému množství (koncentraci), c_{ref} odpovídá skutečnému množství (koncentraci).

3. Porovnání výsledků získaných pomocí jiné metody

2.4.6 Selektivita

Selektivní měřicí postup je takový měřicí postup, ve které jsou výsledky stanovení určitého analytu v nějaké matrici nezávislé na přítomnosti určitých dalších složek (interferentů). Mírou selektivity je kvantitativní vyjádření vlivu matrice a je zahrnuta v nejistotě výsledku. [32]

2.4.7 Nejistota měření

Nejistota měření patří mezi základní pilíře zabezpečení kvality výsledků. Pro správné určení nejistoty je důležité detailně znát podstatu měřené veličiny. Nejistota se připojuje k výsledkům měření (výsledek $\pm$ nejistota), a ukazuje nám kvantitativně kvalitu výsledku. Nejistota se vysvětluje jako interval, ve kterém očekáváme, že se nachází pravá hodnota měřené veličiny. [32]

Nejistota může být vyjádřena jako standardní, kombinovaná nebo rozšířená nejistota. Standardní nejistotu se obvykle vyjadřuje jako směrodatná odchylka. Kombinovaná nejistota (u_c) se získá po kombinaci jednotlivých standardních nejistot. Jednotlivé nejistoty jsou kombinované podle toho, jestli jsou jednotlivé části nejistoty závislé na koncentraci analytu. Pokud jsou všechny části nejistoty úměrné koncentraci analytu, nejistoty se propagují jako RSD (rovnice 6), když jsou některé části nejistoty nezávislé na koncentraci, nejistoty se propagují jako s (rovnice 7). Nejčastěji se s výsledkem uvádí rozšířená nejistota U . Rozšířená nejistota udává interval, kde se s 95 % (při $k = 2$) nachází hodnota naměřené veličiny. Hodnota rozšířené nejistoty se získá

ze součinu (rovnice 8) kombinované nejistoty a příslušného koeficientu rozšíření k (obvykle 2). [32, 36]

$$\frac{u_c}{c} = \sqrt{\frac{u(p)^2}{p} + \frac{u(q)^2}{q} + \frac{u(r)^2}{r} + \dots} \quad (6)$$

kde p , resp. q a r jsou parametry ovlivňující výsledek c , $u(p)$, resp. $u(q)$, $u(r)$ jsou nejistoty jednotlivých parametrů [36]

$$u_c = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + u(r)^2 + \dots} \quad (7)$$

kde $u(p)$, resp. $u(q)$, $u(r)$ jsou nejistoty jednotlivých parametrů [36]

$$U = u_c \cdot k \quad (8)$$

kde u_c je kombinovaná standardní nejistota, k je koeficient rozšíření [36]

Pro výpočet nejistoty měření se používají dva přístupy: zdola nahoru a shora dolů. V přístupu zdola nahoru se využívají individuální složky po jednotlivých krocích laboratorního postupu a následně jejich sloučení. V přístupu shora dolů se využívají hodnoty z validační studie (převážně pravdivost a preciznost) a analyzují se často CRM. V praxi je prospěšné tyto přístupy kombinovat. [32]

2.5 Metody stanovení halogenidů

2.5.1 Stanovení fluoridů

Iontově selektivní elektrody nebo spektrometrické metody jsou nejčastěji používané metody pro stanovení fluoridů ve vodách. Výhody iontově selektivních elektrod jsou v širokém pracovním rozsahu, můžeme stanovit fluoridy až do 10 mg l^{-1} a minimalizace interferencí po použití předepsaného tlumivého roztoku. Spektrometrické metody jsou více citlivé na interference, takže se většinou musí provést destilace vzorků. [1]

Další použitelné metody jsou iontová chromatografie, kapilární elektroforéza či průtoková vstřikovací analýza. [1]

2.5.1.1 Iontově selektivní elektrody

Teorie

Iontově selektivní elektrody (ISE) se používají v přímé potenciometrii a jsou tvořeny membránou, která odděluje dva roztoky – roztok vzorku (nebo kalibrátoru) a vnitřní roztok elektrody. Oba roztoky obsahují ionty, které jsou pro danou membránu selektivní. Pomocí ISE se měří potenciál, který vzniká na membráně (membránový potenciál E_M). Ionty, které membrána propouští, vstupují do membrány a dochází ke vzniku potenciálového rozdílu mezi povrchem membrány a okolním roztokem. Tento potenciálový rozdíl se nazývá Donnanův potenciál a jeho velikost je závislá na aktivitě iontů. Donnanovy potenciály jsou dva E_1 a E_2 (každý z jedné strany membrány vůči vnějšímu a vnitřnímu roztoku), takže celkový membránový potenciál je dán rozdílem těchto dvou Donnanových potenciálů. Výpočet membránového potenciálu popisuje Nerstnova rovnice (rovnice 9). [37–38]

$$E_M = E_1 - E_2 = \frac{RT}{Fz} \log \frac{a(X^{z+})_1}{a(X^{z+})_2} \quad (9)$$

kde E_M je membránový potenciál, E_1 a E_2 jsou Donnanovy potenciály membrány vůči vnějšímu roztoku a vnitřnímu roztoku, R je plynová konstanta, T je termodynamická teplota, F je Faradayova konstanta, z je náboj indikovaného iontu a a_1 , a_2 jsou aktivity iontů v roztocích ve vnějším a vnitřním roztoku [39]

Iontově selektivní elektrody se liší od ostatních elektrod používaných v přímé potenciometrii tím, že potenciál je určovaná pouze výměnou reakcí, a nikoliv redoxní reakcí jako u ostatních elektrod. Tím, že dochází pouze k výměně iontů, se nemění oxidační čísla a nejsou vyměňované elektrony. [37]

Většina ISE je tvořena vnitřní referentní elektrodou, která je ponořena ve vnitřním roztoku a membránou. Membrána odděluje vnitřní a vnější (analyzovaný) roztok, ve kterém je ponořena vnější referentní elektroda. ISE a vnější referentní elektroda jsou připojeny k voltmetru, společně vytváří elektrochemický článek. Membrány použité v ISE musí být inertní vůči vodě a v ideálním případě musí vyměňovat s roztokem pouze jeden druh iontu, což není v reálných systémech splněno, a proto se musí ISE poměrně často kalibrovat. ISE se dělí podle typu membrány na ISE se skleněnou membránou, ISE s krystalickou membránou a ISE s polyvinylchloridem (kapalnou, polymerní) membránou. [21, 37]

Potenciál ISE je ovlivňován nejen stanovovanými ionty, pro které jsou selektivní, ale i dalšími ionty (interferujícími), které se nacházejí ve vzorku. Z důvodu interferentů se Nerstnova rovnice nahrazuje Nikolskeho-Eisenmanovou rovnicí (rovnice 10 a 11), kde se předpokládá, že všechny ionty mají stejný náboj. [37]

$$E_M = K + \frac{0,059}{|z|} \log([X^{z+}] + \sum k_{X,B} \cdot [B^{z+}]) \text{ pro kationty} \quad (10)$$

$$E_M = K' - \frac{0,059}{|z|} \log([Y^{z-}] + \sum k_{Y,B} \cdot [B^{z-}]) \text{ pro anionty} \quad (11)$$

kde E_M je membránový potenciál, $[X^{z+}]$, resp. $[Y^{z-}]$ je koncentrace analytu, $[B^{z+}]$, resp. $[B^{z-}]$ je koncentrace interferujícího iontu a $k_{X,B}$ resp. $k_{Y,B}$ je koeficient selektivity, z je náboj, 0,059 je teoretická směrnice, K , resp. K' je konstanta zahrnující vliv membrány, vnitřního roztoku ISE a vnitřní referentní elektrody. [37]

Koeficient selektivity charakterizuje selektivitu příslušné ISE, tedy jak moc je ovlivňována přítomným interferujícím iontem. Prakticky vždy je potenciál ovlivněn více než jedním iontem, proto se v rovnici vyjadřuje suma koeficientů selektivity jednotlivých interferujících iontů. Čím je koeficient selektivity větší, tím je potenciál daným iontem více ovlivňován. Při výběru ISE musíme zohledňovat hodnoty koeficientů selektivity. [37]

Fluoridová iontově selektivní elektroda

Fluoridová ISE patří mezi homogenní ISE s krystalickou membránou. Základní materiál pro výrobu krystalické membrány je fluorid lanthanitý. První fluoridová ISE byla vyrobena v roce 1966, a její zavedení mělo dramatický dopad na téměř všechny aspekty analýzy fluoridů. Homogenní membrána je obvykle umístěna v plastovém těle a upevněna pomocí vhodného lepidla nebo upínací matice (z inertního materiálu). [2, 38–39]

Krystaly LaF_3 tvoří hexagonální mřížku a každý kation La^{3+} v mřížce je obklopen pěti F^- anionty. Další šest nejbližších sousedů s kationtem lanthanu jsou také fluoridové anionty. Mřížka se tedy skládá ze střídajících se vrstev LaF_2^+ a F^- aniontů. Fluoridové anionty se mohou relativně snadno pohybovat napříč fází krystalu. Díky defektům typu Frenkel, kde se nenacházejí fluoridové anionty, mají membrány vodivost. Tato vodivost se dá zvýšit dopováním membrán EuF_2 . [39]

Membrána a vnitřní roztok jsou iontové vodiče, zatímco drát je elektronický vodič. Pro reverzibilní přenos z iontové vodivosti ve vnitřním roztoku na elektronickou vodivost

v drátu je zapotřebí vnitřní elektroda. K tomuto účelu se používá klasická referentní argentochloridová elektroda. Vnitřní roztok obsahuje chloridové a fluoridové anionty. [39]

Při měření potenciálu fluoridové ISE musí být k dispozici srovnávací elektroda ponořena v analyzovaném roztoku. Nejčastěji se využívá argentochloridová referentní (srovnávací) elektroda. V čistých fluoridových roztocích vykazuje fluoridová ISE odezvu se sklonem blízkým Nernstonově hodnotě v rozmezí koncentrací od 1^{-1} do 10^{-6} mol l^{-1} . [1, 39]

Fluoridová ISE má nejvyšší selektivitu k fluoridům ze všech halogenidových ISE, takže jsou zde minimální interference. Jedinými výraznými interferenty jsou hydroxidové anionty, které přímo ovlivňují membránu. Některé kationty mohou způsobovat nepřímé chyby díky tvorbě komplexů s fluoridy. Aby nedocházelo k chybám během měření, přidává se do analyzovaného roztoku tlumivý roztok TISAB. Ten je složen z octové kyseliny, NaCl, NaOH a CDTA (1,2-diaminocyklohexan-N,N,N',N'-tetraoctová kyselina). NaOH zajišťuje stálé pH mezi 5–5,5 a CDTA slouží ke komplexaci interferujících kationtů. Celkově TISAB udržuje požadovanou iontovou sílu. [39]

V posledních letech se objevují nové modifikované iontově selektivní elektrody, u kterých se zlepšují meze detekce a prodlužují lineární rozsahy. Příkladem takové elektrody je ISE s vnitřním kontaktem (pevná ocel nebo elektrolyt), na které jsou nanášeny nanočástice Fe_xO_y . Tato elektroda má dlouhou životnost, je selektivní i k železu a LOD jsou $7,41 \cdot 10^{-8}$ mol l^{-1} . Klasické F^- ISE se obtížně miniaturizují, proto se využívají ISE z polyvinylchloridu s fluoridovými receptory. Jako příklad může být uvedena nově vyvinutá polyvinylchlorid elektroda s Ge(IV)-terc-butyltetrafenylporfyrinem a s přísadkou 10 mol% aniontové (KTFPB) lipofilní přísady, která je vysoce selektivní k fluoridovým iontům. Membrány jsou dlouhodobě stabilní a vykazují téměř Nernstovský sklon F^- kalibrační křivky. [40–41]

2.5.1.2 UV-VIS spektrometrie

UV-VIS spektrometrie je jednou z nejstarších metod molekulové spektrometrie. Lambert-Beerův zákon z roku 1852 vytvořil základ pro kvantitativní vyhodnocení měření absorpce v rané době. [38, 42]

UV-VIS spektrometrie je založena na absorpci elektromagnetického záření v rozsahu vlnových délek 180–780 nm. Absorpce v UV a VIS oblasti je energeticky

účinnější než v IČ oblasti, a proto dochází k excitaci valenčních elektronů. Po absorpci elektromagnetického záření dochází ke zvýšení energie celé molekuly, valenční elektron přechází ze základního stavu o nejnižší energii E_0 do stavu excitovaného E_1 o vyšší energii. Celková energie molekuly E se vypočítá jako součet tří energie: energie elektronů v molekulových orbitalech, energie vibrací jader a rotační energie molekul. [38, 43]

Absorpční spektra popisují závislost absorbovaného záření na vlnové délce a ukazují změny ve vnějších orbitalech elektronového obalu. Molekulová absorpční spektra obsahují jeden nebo více pasů přechodů, a proto jsou také nazývány spektra pásová. [43]

Každý absorpční přechod je popsán vlnovou délkou pro maximum pásu λ_{max} a intenzitou absorpčních pásu. Intenzitu absorpčního pásu charakterizuje molární absorpční koeficient ε_λ , který se spočítá z Lambert-Beerova zákona (rovnice 12). Z tohoto zákona vyplývá, že absorbance je přímo úměrná koncentraci absorbující lásky a tloušťce absorbující vrstvy a platí ve zředěných roztocích. Vlnová délka maxima pásu určuje polohu píku (pásu) v absorpčním spektru. [38, 43]

$$A = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l \quad (12)$$

kde ε_λ je molární absorpční koeficient [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$], c je látková koncentrace [mol l^{-1}], l je tloušťka absorbující vrstvy [cm] [38]

λ_{max} úzce souvisí s energií absorbovaného záření, a proto polohu pásu vlastně vytyčuje energie orbitalů, mezi kterými přechází elektrony při excitaci. Dohromady může docházet k pěti přechodům. První je přechod $\pi \rightarrow \pi^*$, to se týká π -elektronů v násobných vazbách, elektrony přechází při excitaci do antivazebného molekulového orbitalu (MO) π^* . Chromofory jsou atomy, které umožňují tuto excitaci elektronu v UV a VIS oblasti. Druhý je přechod $n \rightarrow \pi^*$, ten se týká elektronů v nevazebných elektronových párech, elektrony také přechází při excitaci do antivazebného MO π^* . Třetí je přechod $\sigma \rightarrow \sigma^*$, sloučeniny obsahují pouze sigma jednoduché vazby bez chromoforů, elektrony přechází do antivazebného MO σ^* . Tyto přechody jsou hodně energicky náročné. Čtvrtý přechod je $n \rightarrow \sigma^*$, ten se týká elektronů v nevazebných elektronových párech, elektrony také přechází při excitaci do antivazebného MO σ^* . Poslední je přechod přenosu náboje, kdy je elektron přenesen z orbitalu donoru na orbital akceptoru. [38, 43]

UV-VIS spektrometry obsahují zdroj záření, disperzní systém, sloužící k vybrání paprsků s vhodnou vlnovou délkou, absorpční prostředí, detektor a počítač k vyhodnocení

a zpracování dat. Rozlišujeme jedno nebo dvoupaprskové přístroje. V jednopaprskových přístrojích jsou referenční a měřicí kyveta umístěny jedna po druhé v dráze světla. Ve dvoupaprskových přístrojích je primární světelný paprsek rozdělen a směřován po dvou drahách, které střídavě procházejí referenční a měřicí kyvetou, které jsou od sebe vzdáleny přibližně 10–15 cm. Jako zdroj záření pro UV oblast se využívá vodíková nebo deuteriová výbojka. Pro viditelnou oblast se využívá wolframová žárovka, která emituje spojitě záření od 360 nm. Jako disperzní prvek se využívá monochromátor, který je nejdůležitější část spektrometru. Monochromátor je tvořen z hranolu nebo z mřížky a pomocných zrcadel, které se dnes hlavně využívají. Holografické mřížky nejlépe rozptylují záření a některé spektrometry mají k dispozici dva monochromátory. Absorpční prostředí tvoří vzorek v kyvetě. Pro UV oblast se používají křemenné kyvety, pro viditelnou stačí plastové nebo skleněné kyvety. Jako detektory se využívají fotonásobiče, diodová pole a detektory Charge-coupled device. [38, 42–43]

Stanovení fluoridů pomocí UV-VIS spektrometrie je velmi často používané. Ve většině metod se využívá tvorby stabilní soli, komplexu nebo barevného laku fluoridových aniontů s kationty La^{3+} , Ce^{3+} , Zr^{4+} , Th^{4+} nebo Fe^{3+} kationty, které vytěsňují s méně stabilních barevných laků nebo chelátů s organickými činidly a dochází k barevné změně. [44]

Hodně využívaná je metoda komplexu La^{3+} alizarinkomplexanem, poprvé byla použita již v roce 1961. Stanovení fluoridů bylo ve slabě kyselém prostředí (pH 5–5,2) v poměru 1 : 1 (La^{3+} alizarin : F^-) při vlnových délkách 281 a 620 nm (281 je citlivější). Tato metoda se používá dodnes, což dosvědčuje článek z roku 2020, kde autoři stanovovali fluoridy při 620 nm a s využitím poměru 1 : 2 : 1 (La^{3+} : alizarin : F^-) v přítomnosti neiontové povrchově aktivní látky (Tween 80). U ceru se využívá ternární komplex Ce^{3+} s alizarinkomplexanem ve slabě kyselém prostředí, kdy fluoridy se stanovují při vlnových délkách 610 nm, 620 nm nebo 630 nm. Stanovení fluoru za použití komplexu oktylacetamidu s thiokyanátem železitým v chloroformu se dá dobře využít v analýze vod. Fluoridy tento červený komplex odbarvují a absorbance je měřena při 470 nm. Z metod pro stanovení fluoridů ve vodách s thoriem se využívá metoda s chloranilátem thoria ve vodném methylcellosolvu pufrovaném při pH 4,5. Měří se při absorbancích 540 a 330 nm. Methylcellosolv se používá pro urychlení reakce a ovlivnění citlivosti reakce (nejlepší citlivost v poměru 1 : 1 methylcellosolve : voda). [44–47]

Stanovení fluoridů pomocí metody SPANDS je doporučovaná metoda pro pitné a podzemní vody díky rychlosti, jednoduchosti a relativní toleranci k interferentům, takže se dá využít bez předchozí destilace, která se musí provádět u většiny metod. Stanovení se měří při 570 nm. Vhodnost pro analýzu vod dokazuje článek z roku 2017, kde tímto postupem analyzovali pitné vody v Ázerbájdžánu. [1, 48–49]

2.5.2 Stanovení chloridů

Základní metoda pro stanovení chloridů ve vodách je argentometrické stanovení s odměrným činidlem dusičnanem stříbrným nebo dusičnanem rtuťnatým. Používá se vizuální nebo potenciometrická indikace. Potenciometrická indikace je vhodná pro barevné nebo zakalené vzorky. [1–2]

Další vhodné metody jsou iontová chromatografie, iontově selektivní elektroda či kapilární elektroforéza. Pokud je vyžadovaná vysoká citlivost, je vhodné použít spektrometrickou metodu s thiokyanatanem rtuťnatým. [1–2]

2.5.2.1 Chloridová iontově selektivní elektroda

Teorie k iontově selektivním elektrodám v kapitole 2.10.3.1.

Chloridové ISE jsou dobře zavedené v analytické chemii. Nejčastěji jsou membrány tvořeny ze směsných polykrystalických materiálů, obvykle ze směsi sulfidu stříbrného a chloridu stříbrného, které jsou slisované do pelet. Vnitřní strana membrány je pokryta tenkou vrstvou (filmem) kovového stříbra ve vakuu. Sulfid stříbrný slouží jako inertní materiál a zároveň snižuje odpor elektrody. [2, 39]

Membrána je obvykle umístěna v plastovém těle a upevněna pomocí vhodného lepidla nebo upínací matice (z inertního materiálu). Chloridová elektroda se obvykle používá ve spojení s kalomelovou referentní elektrodou. [2, 39]

Selektivita chloridové ISE je ovlivňována řadou dalších iontů, Největší interference způsobují kyanidové, siřičitanové, sulfidové, jodidové a bromidové anionty. Dusičnany, fluoridy, hydrogenuhličitan, sírany nebo fosforečnany neruší stanovení. V některých případech lze interferenci eliminovat odstraněním jodidů a bromidů pomocí kyseliny chromové. [2, 21]

Vývoj nových nebo nově použitých iontově selektivních elektrod probíhá neustále. Nově vyvinutá ISE použitelná pro chloridy je dvouvrstvá elektroda, která se skládá z kompozitní vrstvy oxidu manganičitého a poly (allylaminu) ISE z poly (vinylchloridu). Tato elektroda má nízkou mez detekce ($10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$), výbornou směrnicí a je dlouhodobě stabilní. [50]

2.5.2.2 Argentometrická titrace

Argentometrická metoda je srážecí titrace, která je založena na reakci (reakce 13) stříbrných iontů s halogenidy či pseudohalogenidy (NH_4SCN nebo KSCN) a dochází ke vzniku nerozpustné stříbrné soli. Koncentrace stříbrných a halogenidových iontů je v bodě ekvivalence podle součinu rozpustnosti K_s (AgX) vzniklé soli. Jako odměrný roztok se nejčastěji využívá dusičnan stříbrný. [51–52]



Dusičnan stříbrný se obvykle připravuje o přibližné koncentraci 0,01 až 0,1 mol l^{-1} . Standardizace odměrného roztoku se stanovuje na základní látku, což v případě stanovení chloridů je chlorid sodný. [51]

Dusičnan rtuťnatý je méně používaný odměrný roztok, kde je jednodušší postřehnout bod ekvivalence. Vzniká málo disociovaný chlorid rtuťnatý. Na vizuální indikaci se využívá difenylkarbazon v rozmezí pH 2,3 až 2,8, který vytváří purpurový komplex s přebytkem iontů rtuti. Xylencyanol FF slouží jako indikátor pH a zesilovač koncového bodu. [1]

Praktické použití argentometrie je pro stanovení chloridů, bromidů a jodidů. Používá se vizuální nebo potenciometrická indikace. Vizuální indikace jsou trojího typu: Mohrova metoda, Fajansova a Volhardova metoda. [51]

Mohrova metoda je vhodná pro stanovení chloridů a bromidů. Jako indikátor se využívá chroman draselný (často 5% roztok). Po bodu ekvivalence dochází ke změně barvy ze žluté na hnědočervenou sraženinu, kterou chroman vytváří s prvním nadbytkem stříbrných iontů. Chroman stříbrný má nižší rozpustnost než chlorid a bromid stříbrný, proto se sráží až za bodem ekvivalence. Fajansova metoda využívá jako indikátor fluorescein a je vhodná pro všechny halogenidy. Fluorescein je adsorpční indikátor, takže

mění barvu podle (ne)vazby na povrch. Volhardova metoda využívá jako odměrný roztok thiokyanatan amonný (NH_4SCN), jako indikátor železité ionty a stříbrné ionty jsou analyt. Thiokyanatan vytváří bílou sraženinu se stříbrnými ionty (AgSCN). Po bodu ekvivalence dochází ke změně barvy na červenou díky vznikajícímu komplexu $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$. [51]

Potenciometrická indikace je instrumentální určení bodu ekvivalence a obvykle je objektivnější a přesnější než vizuální indikace. Během titrace se měří závislost potenciálu indikační stříbrné elektrody na objemu odměrného roztoku, který se přidává do titrovaného roztoku. Při dosažení bodu ekvivalence dochází mezi elektrodami k velmi rychlé změně potenciálu. Závislost má tvar sigmoidní titrační křivky, jejíž inflexní bod se obvykle bere jako konec titrace. Potenciál je závislý na koncentraci stříbrných a halogenidových iontů v titrovaném roztoku. Indikační stříbrná elektroda je spojena ve voltmetru s referenční elektrodou (často se využívá merkurosulfátová elektroda). Kromě stříbrné elektrody se na indikaci dají použít i elektrody (např. platinová), které nevykazují nernstovskou směrnici při změně koncentrace stanovované látky, díky tomu že se sledují pouze změny potenciálů v bodě ekvivalence. [37, 52–53]

2.5.2.3 Coulometrie

Coulometrie patří mezi metody založené na úplné elektrolýze, která probíhá na pracovní elektrodě. Tato metoda je založena na měření náboje, který je potřeba na úplnou přeměnu stanovované látky. Název metody vychází od základní jednotky elektrického náboje „coulomb“. Pomocí Faradayova zákona (rovnice 14) se vypočítá hmotnost stanovované látky s využitím změřeného náboje. Pro použití Faradayova zákona musí být zajištěna 100% proudová účinnost (veškerý prošlý náboj je spotřebován na elektrochemickou konverzi analytu) a na pracovní elektrodě nesmí probíhat žádná vedlejší reakce jen elektrolýza. Toto zajistíme vhodnou pracovní elektrodou, vhodným základním elektrolytem a oddělením pracovní od pomocné elektrody fritou či vhodnou membránou. Obvykle se neměří náboj, ale proud a doba elektrolýzy a náboj se následně spočítá. [37–38, 54]

$$m = \frac{Q \cdot M}{z \cdot F} \quad (14)$$

kde Q je elektrický náboj [C], M je molární hmotnost stanovované látky [g mol^{-1}], z je počet vyměňovaných elektronů při elektrolýze, F je Faradayova konstanta ($F = 96\,458,31 \text{ C mol}^{-1}$) [54]

Coulometrie se může provádět za konstantního potenciálu pracovní elektrody (potenciostatická coulometrie) nebo za konstantního proudu (coulometrická titrace), Platina, různé formy uhlíků a rtuť se nejčastěji používají na výrobu elektrod. Také se používají zlaté a stříbrné elektrody. Voda se nejčastěji používá jako základní elektrolyt, z nevodných rozpouštědel nitromethan. [37, 54]

Coulometrická titrace

Při coulometrické titraci se udržuje během celé elektrolýzy konstantní proud (generační proud). Stanovovaná látka může reagovat elektrochemicky přímo na elektrodě (primární coulometrická titrace), což se ale prakticky vůbec nevyužívá. Tento postup se totiž dá použít pouze na stanovení kyselin. Sekundární coulometrická titrace se používá ve většině případu stanovení, kdy stanovovaná látka reaguje s pomocnou látkou, která se vytváří během elektrolýzy vhodného elektrolytu. [37–38]

Pomocná látka je ve velkém nadbytku oproti stanovované látce a díky tomu je napětí na elektrodách prakticky konstantní. U těchto titrací je byreta nahrazena elektrodou. Pomocná elektroda je oddělena od pracovní elektrody fritou. V reálných roztocích se vedle generačního objevuje i zbytkový proud, což je proud procházející roztokem základního elektrolytu bez pomocné látky. Bod ekvivalence se nejčastěji určuje instrumentálně biamperometricky nebo bipotenciometricky. [37–38]

Coulometrická titrace oproti coulometrie za konstantního potenciálu je výhodnější v tom, že lze jednodušeji nalézt optimální podmínky pro 100% proudovou účinnost, také využitelnost této metody je mnohem větší. V tomto typu titrace není potřeba příprava odměrného roztoku, mohou být generované látky, které jsou v klasických titracích nestálé. Náboj se spočítá jako součin proudu a času (rovnice 15). [54]

$$Q = I \cdot t \quad (15)$$

kde I je elektrický proud [A] a t je čas [s] [54]

Kromě klasické coulometrické titrace je i tenkovrstvá coulometrická titrace, která se používá v průtokových systémech. Její výhody oproti klasické coulometrické titrace jsou použití tenkovrstvé elektrody, která slouží jako generační a zároveň i indikační elektroda a titrační nádoby, kde nemusí docházet k míchání roztoku. Dají se stanovit všechny látky, které jsou oxidovatelné či redukovatelné elektrochemicky, často se využívá

na stanovení chromových kationtů, dusičnanových aniontů, ale také se osvědčily na stanovení chloridů, bromidů, železa, kyseliny askorbové, chloritanů a dalších. [55]

Stanovení chloridů v tenkovrstvých systémech se provádí buď tak, že se elektroda naplní roztokem vzorku, poté se zastaví průtok a nejdříve se vyloučí chloridy na povrchu stříbrné elektrody nastavené na pozitivní potenciál 300 až 400 mV jako AgCl, poté se AgCl zredukuje záporným proudem na stříbro a chloridové anionty a při tomto kroku se zaznamená chronopotenciogram. Dají se stanovit chloridy až do koncentrace 2–3 g l⁻¹. Při druhém způsob se nejdříve začne rozpouštět stříbro po naplnění elektrody roztokem vzorku, a až poté se vytváří AgCl na povrchu elektrody. Při vytváření AgCl se zaznamená chronopotenciogram. Po vyčerpání chloridů z roztoku se přestane tvořit chlorid stříbrný a stříbro je v roztoku už jen ve formě Ag⁺, poté se přestane zaznamenávat chronopotenciogram. Následně se AgCl zredukuje záporným proudem na stříbro a chloridové anionty, stříbro zůstává na povrchu elektrody, chloridy s vyplaví z roztoku. [55]

2.5.3 Stanovení bromidů a jodidů

Bromidy a jodidy se dají stanovit pomocí spektrometrie, která je vhodné pro většinu pitných tak i minerálních vod. Další vhodná metoda je průtoková vstřikovací analýza nebo voltametrické metody. [1]

Nejčastější způsob stanovení bromidů a jodidu je jednoznačně pomocí iontové chromatografie. Výhody této metody jsou velká rychlost, efektivnost, univerzálnost a dobré meze detekce, ovšem její provoz a pořízení je finančně náročnější. [1]

2.5.3.1 Bromidová a jodidová iontově selektivní elektrody

Teorie k iontově selektivním elektrodám v kapitole 2.10.3.1.

Bromidová a jodidová ISE patří mezi heterogenní ISE s polykrystalickou membránou. Tato polykrystalická membrána je tvořena lisovanými peletami, které tvoří sulfid stříbrný ve směsi s bromidem/jodidem stříbrným. Sulfid stříbrný slouží jako inertní materiál a zároveň snižuje odpor elektrody a interference z okolního světla. Jodidová ISE byla první zavedená elektroda v praxi a začala se používat již v roce 1961. [2, 39]

Membrány jsou umístěné v pastovém těle. Jako vnější referentní elektroda, proti které se měří potenciál, se nejčastěji využívá kalomelová elektroda. [39]

Hlavními interferenty bromidové elektrody jsou jodidové, chloridové, kyanidové a sulfidové anionty, které nesmí být vůbec přítomné ve vzorku. Dusičnany, fluoridy, hydrogenuhlíčitany, sírany nebo fosforečnany stanovení neruší. Selektivita jodidové elektrody je velmi dobrá, takže jde stanovovat jodidy i v přítomnosti vyšších koncentrací dalších iontů. [2, 21]

Stále se vyvíjejí nové typy ISE. Příkladem může být ISE s pevným kontaktem, která obsahuje polyvinylchlorid, dioktylsebakát a ionofor bez lipofilního iontoměniče. Používá se pro rychlou detekci bromidů ve vodách. Má dobrou citlivost a mez detekce ($2,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$). Jiný příklad je ISE s novým jádrovým pláštěm nano kompozitu na bázi organické kostry borem dopovaného oxidu garfenu-fumarátu hlinitého (BGO / AlFu MOF). Tato elektroda má velmi dobrou odezvu na bromidové anionty, LOD je $7,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$. Na stanovení jodidů byla vyvinuta nová polyvinylchloridová membránová elektroda, která se skládá z cetylpyridinia-tetraiodotuti. Má dobré analytické vlastnosti v rozmezí pH 3–8, kde vykazuje dobrou selektivitu k jodidům. Může se použít na stanovení jodidu ve lnu a v různých vodách. Také byla vyvinuta jodidová ISE na bázi nano struktur – nanotrubíček ZnO. Má vynikající citlivost a mez detekce $5 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$. Lze ji použít k detekci jodidových iontů ve vzorcích vody, farmaceutických výrobcích a dalších vzorcích. [56–59]

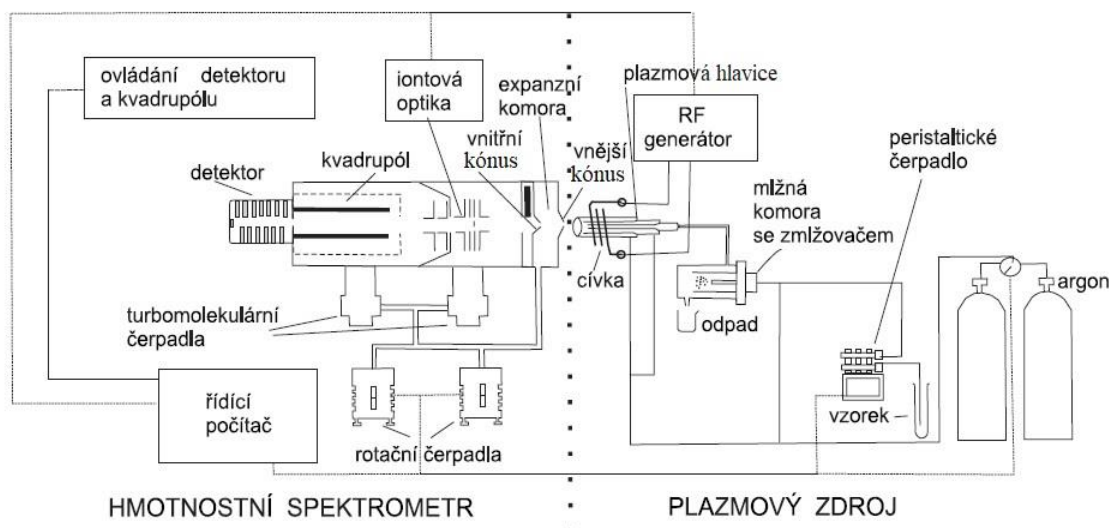
2.5.3.2 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) je spektrální analytická metoda, která má pro většinu prvků nejnížší meze detekce (na koncentrační úrovni $\mu\text{g l}^{-1}$ až pg l^{-1}). Touto metodou se dá analyzovat většina prvků z periodické tabulky hlavně v kapalných vzorcích v širokém koncentračním rozsahu. ICP-MS vyniká oproti ostatním metodám atomové spektrometrie svou univerzálností, citlivostí, selektivitou, rychlostí a simultánním charakterem. Hlavní nevýhoda ICP-MS je vysoká pořizovací cena a také vyšší provozní náklady. První komerčně dostupný přístroj s kvadrupólovým analyzátozem byl na trhu představen roku 1983. V dnešní době se ročně instaluje 300–500 přístrojů ICP-MS. [60–62]

ICP-MS spektrometry se můžou rozdělit do dvou částí (**Obr. 1**): první je atmosférická část, která zahrnuje peristaltické čerpadlo, zmlžovač, mlžnou komoru, plazmovou hlavici a druhá je prostředí s vysokým vakuem, která obsahuje iontovou optiku, hmotnostní analyzátor a detektor. Metoda je založena na zavádění analytického vzorku (nejčastěji kapalného) přes zmlžovač s mlžnou komorou do plazmové hlavice, ve které dochází k ionizaci analytu. Nejčastěji dochází k ionizaci do prvního stupně a vznikají kladně nabití ionty. Ionty přechází z atmosférické části do prostoru vysokého vakua přes interface, který tvoří obvykle dvojice kuželovitých kónusů s velmi malými otvory. Vysoké vakuum zajišťují rotační a turbomolekulární pumpy. Poté fokusovaný svazek iontů z iontové optiky vstupuje do hmotnostního analyzátoru, kde dochází k rozdělení iontů podle poměrů m/z . Rozdělené ionty dopadají na detektor, který převádí proud iontů na elektrický signál. [60–62]

Aplikace ICP-MS metody jsou velmi široké a využívá se hlavně pro stanovení kovů ve stopových až ultrastopových koncentracích v potravinářství, medicíně, v životním prostředí a u geologických vzorků. Kromě kovů se využívá i na stanovení toxických a esenciálních prvků ve vodách a biologických vzorcích. Další využívaná oblast aplikace je kombinace s chromatografickými (HPLC, GC, IC) a elektromigračními (CE, ITP) metodami pro speciální prvkovou analýzu. [61–63]

V současnosti se nejčastěji na stanovení bromidu a jodu ve vodách využívá iontová chromatografie (IC), která má ovšem vysoké meze detekce ($LOD = 10 \mu g l^{-1}$ pro Br a $LOD = 1,397 \mu g l^{-1}$ pro I) pro nízké koncentrace Br a I, proto se někdy dává přednost ICP-MS ($LOD = 0,1104 \mu g l^{-1}$ pro Br a $LOD = 0,0013 \mu g l^{-1}$ pro I) pro analýzu vod. ICP-MS má vyšší citlivost, vyšší selektivitu, nižší meze detekce, menší spotřebu vzorku a kratší doby měření oproti IC. Spektrální interference jsou odstraňované pomocí kolizně-reakční cely s He jako pracovním plynem. Pomocí ICP-MS se dají stanovovat Br a I v podzemních vodách (i s vyšší slaností – úprava vzorků pomocí katexové pryskyřice Dowex), ale také v pitných vodách, kde se může i provádět speciace halogenů (stanovení bromidu, bromičnanu, jodidu, jodičnanu, chloridu, chloritanu, chlorečnanu a chloristanu). Meze detekce jsou na úrovni $\mu g l^{-1}$ pro podzemní vodu a $ng l^{-1}$ pro pitnou vodu. [3, 64]



Obr. 1: Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem [63]

Instrumentace ICP-MS

Vnášení vzorků

Nejčastěji jsou zmlžovány kapalně vzorky a vnášeny jako aerosol do ICP, kde dochází k odpaření, disociaci sloučenin, atomizaci a ionizaci prvků. [60–62]

Tvorba aerosolu z kapalného vzorku probíhá ve zmlžovači a mlžné komoře. Nejrozšířenější jsou pneumatické zmlžovače, ve kterých dochází ke zmlžení analyzované kapaliny působení nosného plynu (nejčastěji argonu). Vzniklý aerosol je veden do mlžné komory, kde jsou odděleny velké kapky, které by působily problémy při ionizaci. Zmlžovače i mlžné komory se vyrábějí ze skla nebo polymerů. [60–62]

Plazmová hlavice

Plazmová hlavice je tvořena ze tří soustředně uspořádaných křemenných trubic a vždy je orientována horizontálně. Plazmovou hlavici obklopuje uzemněná indukční cívka, která je napojená na vysokofrekvenční generátor. Vysokofrekvenční generátor pracuje obvykle při frekvenci 27,1 a 40,6 MHz a na indukční cívku se vkládá radiofrekvenční energie (750–1700 W). Plazmový plyn, který proudí v trubicích je rozdělen do tří toků. Vnější plazmový plyn je nositelem výboje a proudí mezi vnější a prostřední trubicí rychlostí 12–20 l za minutu. Střední plazmový plyn o průtoku přibližně 1 l za minutu odděluje plazma od trubice (chrání ji před roztavením) a stabilizuje

výboj. Nosný plyn vnáší aerosol vzorku přes injektor do plazmového výboje a tvoří střední analytický kanál. V kanálu výboje dochází k vysušení a odpaření aerosolu, atomizaci par a k excitaci a ionizaci volných atomů. Vzniklé ionty jsou vedeny přes interface do hmotnostního analyzátoru. Díky vysoké hodnotě 1. ionizačního potenciálu argonu (15,76 eV) lze použít argon pro ionizaci většiny prvků periodické tabulky do prvního stupně (kromě He, Ne, F). [60–62]

Rozhraní (interface)

Interface zajišťuje stabilní transport iontů z plazmatu do hmotnostního analyzátoru a zároveň efektivně odděluje proud iontů a atomů od toku argonu. Patří mezi nejvíce namáhané a nejchoulostivější části ICP-MS. Skládá se obvykle ze dvou kónusů (první je sampler, druhý je skimmer), v jejichž vrcholech jsou otvory o průměru 1 mm. Obvykle se vyrábějí z tepelně vodivých materiálů jako je nikl, měď, hliník nebo platina a jsou chlazené vodou (přímý styk s plazmatem). Kónusy jsou demontovatelné, aby bylo snadné čistění, a k čistění se využívají jemné prostředky. V prostoru (nazývá se také expanzní komora) mezi kónusy je udržován tlak přibližně 500 Pa pomocí rotačních mechanických pump. Ionty z plazmatu procházejí přes první kónus do prostředí s nižším tlakem (uvnitř interface). Díky nízkému tlaku dochází ke značnému snížení teploty, zrychlení a adiabatické expanzi iontů, atomů a molekul. Poté proud iontů směřuje skrze druhý kónus do hmotnostního analyzátoru, kde je tlak přibližně 10^{-4} Pa. [60–62]

Iontová optika

Iontová optika se skládá z jedné nebo několika elektrostaticky ovládaných čoček, na které je vkládáno napětí. Slouží k eliminaci nenabitých částic a fotonů, které doprovázejí proud iontů při výstupu z druhého kónusu, než vstoupí do analyzátoru. Nenabitě částice a fotony se musí eliminovat, protože způsobují nestabilitu a zvýšení signálu v detektorech. Fotony a nenabitě částice neovlivňují magnetické pole, takže se na odstranění používá mechanická bariéra (kovová destička či váleček), na které se zastaví. Ionty jsou pomocí elektrického pole iontových čoček vychýleny, tak aby se bariéře vyhnuly a zároveň vytvořili zaostřený proud. U některých přístrojů je uspořádání „off-axis“ interface vůči hmotnostnímu analyzátoru, a to tak že osa hmotnostního analyzátoru je otočena o úhel přibližně 45° vůči ose interface. Fotony a neutrální částice

jsou zachycena na kovovém terčíku a ionty jsou opět vychýleny pomocí elektromagnetického pole. [60–62]

Analyzátory

Hmotnostní analyzátory slouží k separaci iontů podle poměru m/z . Nejčastěji využívané jsou kvadrupólové analyzátory (Q-MS), další používané jsou průletové (TOF-MS) nebo sektorové (SFMS, HR-MS). Tyto analyzátory pracují při tlaku 10^{-4} – 10^{-6} Pa, který je udržován součinností klasické olejové vývěvy a turbomolekulární pumpy. [60–62]

Kvadrupólové analyzátory se skládají ze čtyř kruhových tyčí (ideálně hyperbolické), které jsou stejného průměru (cca 1 cm) a stejné délky (15–25 cm) a vyrábí se z nerezové oceli či molybdenu. Princip tohoto analyzátoru je ve vkládání stejnosměrné a vysokofrekvenční střídavé složky napětí na protilehlé tyče, tak aby měly stejnou polaritu. Při určité kombinaci stejnosměrné a střídavé složky prochází analyzátozem ionty do detektoru pouze o zvoleném poměru m/z . Ostatní ionty se po srážkách s tyčemi vybíjí. Tímto způsobem je proskenován celý rozsah vybraných poměrů m/z . Kromě klasického kvadrupólu se používá i tandemový kvadrupól (QQQ analyzátor), který obsahuje navíc jeden kvadrupól a usnadňuje odstraňování interferencí. [60–62, 65]

Průletové analyzátory jsou nejstarších ze všech analyzátorů. Činnost analyzátorů je postavena na předpokladu, že iontům se dodá stejná kinetická energie pomocí urychlovacího napětí. Ionty se poté budou pohybovat rychlostí na základě svojí hmotnosti a dopadají na detektor v různých časech. [60–62, 65]

Analyzátory s dvojí fokusací (sektorové analyzátory) mají nejvyšší rozlišení, ale jejich cena je také vyšší. Skládají z elektrostatického a magnetického sektoru. Urychlené ionty jsou ovlivňovány magnetickým polem, které způsobí zakřivení jejich dráhy podle poměru m/z . Rozseparované ionty jsou v elektrostatickém sektoru fokusovány podle jejich kinetické energie. [61, 62, 65]

Detektory

Detektory slouží k převodu proudu iontů (dopadají z analyzátoru) na měřitelný elektrický

signál. Většina dnešních spektrometrů je vybavena elektronovým násobičem s oddělenými dynodami z důvodu vysoké citlivosti a vhodnosti pro analýzy na stopové úrovni. Dříve využívané byly Faradayova klec a elektronový násobič s jednou elektrodou (tzv. channeltron). [61, 62, 65]

Elektronový násobič s oddělenými dynodami se skládá z 15 až 20 oddělených dynod, které pokrývá vrstvička sloučeniny s vysokou emisí elektronů. Pracuje na podobném principu jako channeltron, kde jsou z iontů také vyraženy sekundární elektrony po nárazu v kuželi. Zde je ovšem více oddělených dynod a má mnohem vyšší citlivost. Ionty dopadají na první dynodu, kde dochází k vyražení sekundárních elektronů, které jsou urychlena a nasměrovány na druhou dynodu, kde opět dochází k vyražení sekundárních elektronů, toto se mnohokrát opakuje. Následně je zesílený elektronový pulz zachycen na anodě. Při použití dvou měřicích módů (pulzní a analogový) zvýšíme dynamický rozsah detektoru. Pulzní mód se používá pro stanovení nízkých koncentrací a analogový mód se používá pro stanovení vysokých koncentrací [61, 62, 65]

Interference

Spektrální interference

Spektrální interference vznikají díky stejným poměrům m/z interferujících částic a izotopu analyzovaného prvku a jsou značně závislé na rozlišovací schopnosti použitého hmotnostního analyzátoru. Dělí se do tří skupin na isobarické interference, polyatomické interference a interference dvojnásobně nabitých iontů. [60–61]

V přírodě se prvky vyskytují jako směs několika izotopů a pro analýzy se obvykle volí nejvíce zastoupený izotop prvku. Někdy ovšem dochází ke shodě v nominální hodnotě hmotnosti měřeného analytu s izotopem jiného prvku (isobarické interference). Tyto interference jsou pozorovatelné u prvků o m/z 36 a výše. Příkladem takovéto interference může být u vápníku, kde hlavní izotop má hmotnost 40 ^{40}Ca (96,9 %), ale také ^{40}Ar (99,6 %) z plazmatu. K eliminaci isobarických interferencí se použije volba jiného vhodného izotopu nebo použití matematických korekčních rovnic. [60–61, 65]

Polyatomické interference vznikají sloučením dvou nebo i více různých iontů. Poměr m/z interference je stejná jako poměr m/z analyzovaného prvku. Dochází ke spojení iontů plazmového plynu (většinou argon) s matricí vzorku, rozpouštědlem, ostatními prvky obsaženými ve vzorku, ale také s kyslíkem nebo dusíkem z okolního

vzduchu. K eliminaci polyatomických interferencí je možno použít lepší rozlišení, nízkoteplotního plazma nebo kolizně-reakční cely. [60–61, 65]

V nízkoteplotním plazmatu je příkon 500–800 W a dochází k výraznému poklesu polyatomických interferentů, ale je to vhodné pouze pro alkalické kovy a kovy alkalických zemin ve vodných roztocích. [60–61, 65]

Kolizně-reakční cely se využívají ve spojení s kvadrupólovými analyzátory pro potlačení polyatomických interferencí. Tyto cely jsou umístěné za iontovou optikou před kvadrupólovým analyzátozem a jsou tvořeny 4, 6 nebo 8 elektrodami, které pracují v radiofrekvenčním módu. Prostor mezi elektrodami je vyplněn pracovním plynem (nejčastěji H_2 , He, NH_3 a O_2). Interference jsou eliminovány srážkami nebo reakcemi s atomy/molekulami inertního plynu a jsou převedeny na specie nebo jiné ionty, které neinterferují stanovení příslušného analytu. [60, 65]

V plazmatu mohou také vznikat dvojnásobě nabitě ionty, které se projevují píkem v polovině hmotnosti daného izotopu. Tyto ionty mají dvojnásobný náboj oproti klasickým iontům. Vznik těchto iontů se dá potlačit optimalizací podmínek v plazmatu (příkon do plazmatu, pozice plazmové hlavy). [65]

Nespektrální interference

Primárním zdrojem nespektrálních interferencí je matrice, kdy nejčastěji dochází ke snížení nebo zvýšení signálu (např. uhlovodíky, nižší alkoholy). Nespektrální interference ovlivňují transport a zamlžování vzorku, ionizační rovnováhy v plazmatu a kónusu interface. Nejčastější složky v matrici, které tyto problémy způsobují, jsou snadno ionizovatelné prvky (alkalické kovy a kovy alkalických zemin), kyseliny, rozpouštědla a prvky s možností přenosu excitační energie na analyt. [60, 63]

Tyto interference se nejčastěji eliminují použitím vhodného vnitřního standardu. Vnitřní standard je izotop, díky kterému systém opravuje odchylky změřených signálů analytu. Vnitřní standard nesmí být přítomný v měřeném analytu, svou hmotností se musí blížit stanovovanému prvku a být dobře ionizovatelný. Nejčastěji používané izotopy jako vnitřní standard bývají ^{45}Sc , ^{89}Y , ^{103}Rh , ^{115}In , ^{209}Bi . [63]

2.6 Validační parametry popsaných metod z literatury

Tab. I Porovnání validačních parametrů popsaných metod

Metoda	LOD (mg l ⁻¹)	Interference	Koncentrační rozsah (mg l ⁻¹)	RSD/s
FLUORIDY [1, 40, 48]				
ISE	1,4 · 10 ⁻³	OH ⁻ , Al ³⁺	0,008–1900	0,5 mV
UV-VIS SPEKTROMETRIE	0,1	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CaCO ₃ , Mg, Ca, Fe ³⁺ a Al	0–1,4	2,8 %
CHLORIDY [53, 64, 66–67]				
ISE	0,23	I ⁻ , NO ₃ ⁻ , S ²⁻ , Br ⁻ Sal ⁻ , HCO ₃ ⁻ , CN ⁻	0,35–354,5	1 mV
ICP-MS	7 · 10 ⁻⁴	žádné	3,4 – 7,9	2 %
ARGENTOMETRIE	-	žádné	10–500	2,5 %
PRŮTOKOVÁ COULO.	3,55	Pevné částice můžou ucpávat průtokový systém	17,73–2127	4,5 % při 35,5 mg l ⁻¹ 1,5 % při 350 mg l ⁻¹ 0,6 % při 1773 mg l ⁻¹
BROMIDY [3, 68]				
ISE	1,60	I ⁻ , CN ⁻ , S ²⁻ , Cl ⁻ , F ⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	2,56–7990	0,5 mV
ICP-MS	1,10 · 10 ⁻⁴	⁴⁰ Ar ³⁹ K a ⁴⁰ Ar ³⁸ Ar ¹ H pro ⁷⁹ Br K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺	0–0,11	4 %
JODIDY [3, 69]				
ISE	0,63	Cl ⁻ , Br ⁻ , CN ⁻ , S ²⁻ , NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻	1,27–12690	0,8 mV
ICP-MS	1,3 · 10 ⁻⁶	K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ ,	0–0,11	10,2 %

3 Experimentální část

3.1 Chemikálie

- chlorid sodný p.a., Penta, Česká republika
- hydrogenuhličitan sodný p.a., Penta, Česká republika
- kyselina dusičná (65% roztok) p.a., Penta, Česká republika
- kyselina dusičná (67% roztok) Analpure, Analytika, spol. s r.o., Česká republika
- roztok TISAB, Theta 90, Česká republika
- Br⁻ certifikovaný referenční materiál o hmotnostní koncentraci $1000 \pm 0,002 \text{ mg l}^{-1}$, Analytika, spol. s r.o., Česká republika
- F⁻ certifikovaný referenční materiál o hmotnostní koncentraci $1000 \pm 0,002 \text{ mg l}^{-1}$, Analytika, spol. s r.o., Česká republika
- Cl⁻ certifikovaný referenční materiál o hmotnostní koncentraci $10000 \pm 0,02 \text{ mg l}^{-1}$, Analytika, spol. s r.o., Česká republika
- I⁻ certifikovaný referenční materiál o hmotnostní koncentraci $1000 \pm 0,002 \text{ mg l}^{-1}$, Analytika, spol. s r.o., Česká republika
- I⁻ certifikovaný referenční materiál o hmotnostní koncentraci $10000 \pm 0,02 \text{ mg l}^{-1}$, Analytika, spol. s r.o., Česká republika
- certifikovaný referenční materiál moči SeronormTM Trace Elements Urine (certifikované hodnoty: 127 mmol l^{-1} pro Cl⁻, 4 mg l^{-1} pro F⁻, 2 mg l^{-1} pro Br⁻ a $0,304 \pm 0,034 \text{ mg l}^{-1}$ pro I⁻), REF: 201205, LOT 0511545, Sero, Norsko
- certifikovaný referenční materiál aniontů Anions certified reference material (certifikované hodnoty: $54,9 \pm 0,3 \text{ mg l}^{-1}$ pro Cl⁻ a $2,52 \pm 0,01 \text{ mg l}^{-1}$ pro F⁻), REF: QC1060-20ML, LOT: LRAC2653, Sigma-Aldrich, USA
- chroman draselný, p.a., Penta, Česká republika
- dusičnan stříbrný, p.a., Penta, Česká republika
- zirkonylchlorid hexahydrát 98–99% čistota, Schuchardt München, Německo
- SPADNS (1,8-dihydroxy-2-(4-sulfofenylazo)naftalen-3,6 disulfonan trisodný) $\geq 80\%$ čistota, Sigma-Aldrich, USA
- kyselina chlorovodíková (37% roztok) Analpure, Analytika, spol. s r.o., Česká republika
- dusičnan barnatý p.a., Lachema n.p., Česká republika

- Tuning Solution for ICP-MS o koncentraci $1 \mu\text{g l}^{-1}$ (Agilent Technologies, USA)
- kalibrační roztok interního standardu pro ICP-MS INT MIX1 $10 \pm 0,1 \text{ mg l}^{-1}$ (Sc, Y, In, Bi, Tb v 5 % HNO_3 (v/v)) Analytika spol. s.r.o., Praha
- destilovaná a deionizovaná voda
- pitná voda

3.2 Vzorky

Pro tuto práci byly využity jako vzorky balené přírodní minerální vody Zaječická hořká se šaržemi 23. 5. 2020, 25. 6. 2021 a 25. 1. 2022, Vincentka se šaržemi 8. 4. 2022 a 9. 3. 2023, Poděbradka se šarží 20. 1. 2022 a přírodní minerální vody odebrané z pramene Ottovka v lázních Luhačovice s datem odběru 22. 8. 2020 a prameny Svatopluk a Cyril a Metoděj z lázní Skalka s datem odběru 29. 5. 2021.

3.3 Přístroje a pomůcky

- skleněné pipety o objemu 10 ml Qualicolor, Technosklo, Česká republika
- byreta 25 ml Qualicolor, Technosklo, Česká republika
- mikropipety Finnpipe F2 s nastavitelným objemem v rozsahu 1–10 ml, 0,5–5 ml, 100–1000 μl , 10–100 μl , 5–40 μl , Thermo Fisher Scientific, USA
- odměrné baňky třídy A o objemu 10 ml, 25 ml, 50 ml, 100 a 1000 ml, SIMAX, Česká republika
- skleněné kádinky, Simax, Česká republika
- odměrný válec 50 : 1 ml, Simax, Česká republika
- titrační baňky 100 ml, Simax, Česká republika
- nálevka malá a velká, Simax, Česká republika
- bromidová ISE typu 35-37, Monokrystaly, Česká republika
- fluoridová ISE typu 09-37, Monokrystaly, Česká republika
- chloridová ISE typu 17-37, Monokrystaly, Česká republika
- jodidová ISE typu 53-37, Monokrystaly, Česká republika
- referentní argentochloridová elektroda typu RAE 113, Monokrystaly, Česká republika

- referenční merkurosulfátová elektroda typu RME 123 a RME 121, Monokrystaly, Česká republika
- referenční kalomelová elektroda typu RCE 101, Monokrystaly, Česká republika
- platinová elektroda PPL, Monokrystaly, Česká republika
- analytické váhy, Mettler-Toledo, USA
- inoLab pH metr 720, WTW, Německo
- magnetická míchačka amicus, Lavat a. s., Česká republika
- Ecaflow 150 GLP, Istran, spol. s.r.o., Slovensko [obsahuje měřicí jednotku (potenciostat/galvanostat a měřicí celu) s mikropočítačem a průtokovým systémem na předním panelu přístroje, plně řízený počítačem s peristaltickým čerpadlem]
- UV-VIS-NIR Spektrofotometr Jasco V-770, Jasco International Co., Ltd., Japonsko (s jediným monochromátorem a duálními detektory pro rozsah vlnových délek od 190 do 2700 nm)
- ICP-MS spektrometr Agilent 7700x, Agilent Technologies, Japonsko (vybaven kvadrupólovým hmotnostním analyzátozem, kolizní celou, pneumatickým zmlžovačem ($400 \mu\text{l min}^{-1}$) a automatickým podavačem vzorku ASX-520)
- míchadlo, laboratorní stojan, svorky, držáky, filtrační kruh a filtrační papír

3.4 Stanovení halogenidů pomocí ISE

3.4.1 Příprava kalibračních roztoků

Jako standardy pro přípravu kalibračních roztoků byly použity F^- CRM, Br^- CRM, Cl^- CRM a I^- CRM o koncentraci $10000 \pm 0,02 \text{ mg l}^{-1}$ uvedené v kapitole 3.1. Kalibrační řady pro Br^- a F^- byly připraveny v rozsahu koncentrací 10^{-2} , 10^{-3} , $3 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} , $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Základní roztoky o koncentracích $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ byly připraveny odměřením 8 ml (Br^-) a 4,75 ml (F^-) CRM do 25ml odměrných baněk a byly doplněny destilovanou vodou po rysku. Další roztoky kalibračních řad byly připraveny postupným ředěním základního roztoku destilovanou vodou.

Kalibrační řada pro Cl^- byla připravena v rozsahu koncentrací 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , $3 \cdot 10^{-4}$ a $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ a pro I^- byla připravena v rozsahu 10^{-2} , 10^{-3} , $3 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} , $3 \cdot 10^{-5}$ a $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. Základní roztoky o koncentracích 10^{-1} a $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ byly připraveny odměřením 8,9 ml (Cl^-) a 3,2 ml (I^-) CRM do 25ml odměrných baněk a byly

doplněny destilovanou vodou po rysku. Další roztoky kalibračních řad byly připraveny postupným ředěním základního roztoku destilovanou vodou. Do všech kalibračních roztoků chloridů (včetně základního roztoku) byla přidána kyselina dusičná pro zajištění dostatečné iontové síly (2,5 ml HNO_3 o koncentraci 1 mol l^{-1} na 25 ml roztoku).

3.4.2 Příprava vzorků

Vzorky přírodních minerálních vod při stanovení fluoridů, jodidů a bromidů nemusely být jakýmkoli způsobem upravované, při stanovení chloridů bylo ke vzorkům stejně jako ke kalibračním roztokům přidána kyselina dusičná (2,5 ml na 25 ml roztoku).

3.4.3 Příprava certifikovaných referenčních materiálů

Oba CRM byly připravovány k analýze podle pokynů výrobců uvedených v návodech. Z CRM aniontů bylo odebráno 10 ml do litrové odměrné baňky a po rysku bylo doplněno destilovanou vodou. K CRM moči Sernorm™ bylo přidáno 5 ml destilované vody, poté byl obsah v lahvičce promíchán a půl hodiny byl ponechán při pokojové teplotě v klidu. Po půlhodinovém stání v klidu byl CRM moči Sernorm™ připraven k analýze. Pro stanovení chloridů byl CRM moči Sernorm™ naředěn 10×.

3.4.4 Pracovní postup

Před vlastním měřením vzorků byly sestaveny kalibrační závislosti, které byly získány proměřením kalibračních řad standardů halogenidů uvedených v kapitole 3.4.1 pomocí článků složených z halogenidové iontové selektivní elektrody a referentní elektrody připojeného v inoLab pH metru 720. U bromidů a jodidů byla použita kalomelová referentní elektroda, u chloridů merkurosulfátová referentní elektroda a u fluoridů argentschloridová referentní elektroda. Z inoLab pH metru byly odečítány hodnoty EMS v mV v jednotlivých standardních roztocích. Hodnoty EMS byly vyneseny do grafu proti údajům $-\log c_X$ (pX). Byly získány grafické závislosti EMS – koncentrace X^- (kalibrační závislost).

Vlastní měření ve vzorcích byla provedena tak, že po ponoření páru halogenidová iontově selektivní elektroda – referentní elektroda do zkoumaného roztoku byly odečteny

hodnoty EMS na inoLab pH metru po úplném ustálení. Koncentrace halogenidů ve vzorcích byly získány přímo porovnáním s kalibrační závislostí. U fluoridů bylo pro zachování stálého pH přidáno do všech měřených roztoků, včetně kalibračních roztoků TISAB v poměru 1 : 4 (TISAB : roztok).

Před začátkem měření byly halogenidové iontové selektivní elektrody ponořeny na půl hodiny do roztoku $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ standardu halogenidů. Při měření roztoků o různé koncentraci byly mezi jednotlivými měřeními obě elektrody opláchnuty destilovanou vodou a osušeny buničinou.

3.4.5 Validace měřicího postupu

U měření pomocí všech elektrod byla provedena validace měřicího postupu. Rozsah validace měřicího postupu zahrnoval linearitu kalibrační křivky, meze detekce, meze stanovitelnosti, preciznost, pravdivost a nejistotu měření. Pro bromidovou a chloridovou elektrodu byla ještě provedena studie selektivity.

Linearita kalibračních závislostí byla prověřena proměřením kalibračních řad uvedených v kapitole 3.4.1, které byly rozšířené až do koncentrace $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ u bromidů a fluoridů, do $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ u chloridů a do $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ u jodidů. [70]

Pomocí rozšířených kalibračních řad byly vypočítané **meze detekce** jako průsečíky dvou přímk. Poté byly připraveny a proměřeny roztoky, které měly koncentrace pětinasobku stanovených hodnot mezi detekcí, z naměřených hodnot daných koncentrací byly spočítané směrodatné odchylky, které byly následně vynásobeny kritickou t-hodnotu Studentova rozdělení (3,143), tím byla získána meze detekce metody. [34–35]

Meze stanovitelnosti byly vypočítané jako trojnásobky (resp. 10/3) meze detekce jednotlivých aniontů. [32]

Preciznost byla získána opakovaným proměřením CRM uvedených v kapitole 3.4.3, pitné vody a dvou vzorků balených přírodních minerálních vod (Zaječická hořká a Vincentka). CRM, pitná voda i modelové vzorky přírodních minerálních vod byly proměřeny sedmkrát a následně byly spočítány relativní směrodatné odchylky. [32, 71]

Pravdivost byla ověřena opakovaným proměřením CRM uvedených v kapitole 3.4.3 a pomocí výtěžnosti. Výtěžnost metody byla získána pomocí dvou vzorků balených přírodních minerálních vod a pitné vody, ke kterým bylo přidáno známé množství

standardů měřeného halogenu (tzv. přídavek standardu). Výťažnost byla vypočítána z poměru rozdílu naměřené koncentrace po přídavku standardu a koncentrace vzorku bez přídavku a skutečné koncentrace přidávaného standardu. [32, 71]

Chloridy: k 4 ml Zaječické hořké byly přidány 4 ml standardního přídavku o koncentraci $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, dále k 4 ml pitné vody byly přidány 4 ml standardních přídavků o koncentracích $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ a $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ a nakonec k 4 ml Vincentky byly přidány 4 ml standardního přídavků o koncentraci $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$.

Fluoridy: ke 3 ml Zaječické hořké byl přidán 1 ml standardního přídavku o koncentraci $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, dále k 3 ml pitné vody byl přidán 1 ml standardních přídavků o koncentracích $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ a $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ a nakonec k 3 ml Vincentky byl přidán 1 ml standardních přídavků o koncentracích $3 \cdot 10^{-4}$ a $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$.

Bromidy: k 6 ml Zaječické hořké byly přidány 4 ml standardního přídavku o koncentraci $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, poté k 1 ml Zaječické hořké bylo přidáno 9 ml standardního přídavku o koncentraci $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, dále k 5 ml pitné vody bylo přidáno 5 ml standardních přídavků o koncentracích $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ a $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ a nakonec k 5 ml Vincentky bylo přidáno 5 ml standardního přídavku o koncentraci $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

Jodidy: k 5 ml Zaječické hořké bylo přidáno 5 ml standardních přídavků o koncentracích $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ a $5,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, dále k 5 ml pitné vody bylo přidáno 5 ml standardních přídavků o koncentracích $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ a $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ a nakonec k 5 ml Vincentky bylo přidáno 5 ml standardních přídavků o koncentracích o koncentracích $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ a $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$.

U chloridové a bromidové elektrody byly provedeny **studie selektivity**. Ke standardu chloridu o koncentraci $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ bylo přidáno 0,0125 ml I^- CRM o koncentraci $1000 \pm 0,002 \text{ mg l}^{-1}$ a 0,125 ml Br^- CRM uvedeného v kapitole 3.1 (což odpovídalo koncentraci $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ jodidů a 5 mg l^{-1} bromidů v celkovém objemu 25 ml), tento upravený standard byl změřen a změřená hodnota byla porovnána se změřenou hodnotou standardu bez přídavku. Tento standard byl také změřen s přídavkem pouze jodidu a pouze bromidu. Ke standardu bromidu o koncentraci $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ bylo přidáno 0,0125 ml I^- CRM o koncentraci $1000 \pm 0,002 \text{ mg l}^{-1}$ a 1,25 ml Cl^- CRM uvedeného v kapitole 3.1 (což odpovídalo koncentraci $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ jodidů a 500 mg l^{-1} chloridů v celkovém objemu 25 ml), tento upravený standard byl změřen a změřená hodnota byla

porovnána se změřenou hodnotou standardu bez přídatku. Tento standard byl také změřen s přídatkem pouze jodidu a pouze chloridu.

Nejistota měření byla určena jako rozšířená nejistota. Nejdříve byly spočítané dílčí nejistoty z CRM moči Seronorm™ (u I) a CRM aniontů (u Cl a F), poté byly spočítané kombinované nejistoty kombinací pravdivosti (výťažnost a CRM) a preciznosti, a nakonec byly spočítané rozšířené nejistoty (vynásobením kombinovaných nejistot koeficientem rozšíření k). [36]

3.5 Stanovení chloridů, bromidů a jodidů pomocí ICP-MS

3.5.1 Příprava kalibračních roztoků

Jako standardy pro přípravu kalibračních roztoků byly použity Br⁻ CRM, Cl⁻ CRM a I⁻ CRM o koncentraci $1000 \pm 0,002 \text{ mg l}^{-1}$ uvedené v kapitole 3.1. Byla připravena směsná kalibrační řada v rozsahu koncentrací 10, 50, 100, 500, 1000, 5000, 10000 $\mu\text{g l}^{-1}$ pro Br⁻ a I⁻ a v rozsahu koncentrací 1, 5, 10, 50 a 100 mg l^{-1} pro Cl⁻. Základní roztok o koncentraci 10000 $\mu\text{g l}^{-1}$ pro Br⁻ a I⁻ a základní roztok o koncentraci 100 mg l^{-1} pro Cl⁻ byly připraveny odměřením 0,25 ml (Cl⁻, Br⁻ i I⁻) certifikovaných referenčních materiálů do 25ml odměrné banky a byl doplněn destilovanou vodou po rysku. Další roztoky kalibrační řady byly připraveny postupným ředěním základního roztoku destilovanou vodou.

3.5.2 Příprava vzorků

Vzorky přírodních minerálních vod (kromě Vincentky, která byla naředěna 20×) byly 10× naředěny (do objemu 10 ml).

3.5.3 Příprava certifikovaných referenčních materiálů

CRM moči Seronorm™ byl připravován stejným způsobem jako v 3.4.3, akorát byl před analýzou 5× naředěn (do objemu 10 ml). CRM aniontů byl připravován stejným způsobem jako v 3.4.3.

3.5.4 Pracovní postup

Před vlastním měření byl přístroj nastaven pomocí ladícího roztoku o koncentraci $1 \mu\text{g l}^{-1}$. Pro potlačení nespektrálních interferencí byl použit roztok interního standardu (Sc, Y, In, Bi, Tb) o koncentraci $100 \mu\text{g l}^{-1}$. Standard byl připraven ředěním zásobního roztoku interního standardu pro ICP-MS (INT MIX 1) o výchozí hmotnostní koncentraci 10 mg l^{-1} a vzniklý roztok byl převeden do zásobní plastové láhve.

Na ICP-MS spektrometru Agilent 7700x byly nejdříve analyzovány kalibrační standardy, včetně destilované vody (slepý pokus), poté byly analyzovány vlastní vzorky. Analýzy vzorků byly vyhodnoceny pomocí kalibrační závislosti, která byla získána proměřením kalibrační řady standardů. Mezi jednotlivými standardy a vzorky byl nasáván promývací roztok (2% roztok HNO_3).

3.5.5 Validace měřicího postupu

Před vlastním měřením vzorků byla provedena validace měřicího postupu. Rozsah validace měřicího postupu zahrnoval linearitu kalibrační křivky, meze detekce, meze stanovitelnosti, preciznost, pravdivost a nejistotu měření.

Linearita kalibrační závislosti byla prověřena proměřením kalibrační řady uvedené v kapitole 3.5.1 a kalibračních standardů o koncentraci 1 a $5 \mu\text{g l}^{-1}$ (pro bromidy a jodidy). [33, 71]

Meze detekce byly stanoveny jako průměr ze signálů opakovaného měření dvou standardů, kdy jeden standard měl hodnotu koncentrace předpokládané meze detekce a druhý měl koncentraci dvojnásobnou. U bromidů měly standardy koncentraci 5 a $10 \mu\text{g l}^{-1}$, u jodidů 2,5 a $5 \mu\text{g l}^{-1}$ a u chloridů 1 a 2 mg l^{-1} . Tyto koncentrace byly proměřeny dvacetkrát za sebou, kdy byla vytvořena sekvence měření: slepý pokus, nižší standard, slepý pokus, vyšší standard, slepý pokus. Z měření se spočítaly meze detekce jako podíl trojnásobku směrodatných odchylek a daných koncentrací a intenzit signálů (countů). Poté byly spočítány průměrné meze detekce z obou standardů. [72]

Meze stanovitelnosti byly stanoveny jako průměr ze signálů opakovaného měření dvou standardů, kdy jeden standard měl hodnotu koncentrace předpokládané meze stanovitelnosti a druhý měl koncentraci dvojnásobnou. U bromidů měly standardy koncentraci 5 a $10 \mu\text{g l}^{-1}$, u jodidů 2,5 a $5 \mu\text{g l}^{-1}$ a u chloridů 1 a 2 mg l^{-1} . Tyto

koncentrace byly proměřeny dvacetkrát za sebou, kdy byla vytvořena sekvence měření: slepý pokus, nižší standard, slepý pokus, vyšší standard, slepý pokus. Z měření se spočítaly meze stanovitelnosti jako podíl desetinásobku směrodatných odchylek a daných koncentrací a intenzit signálů (countů). Poté byly spočítány průměrné meze stanovitelnosti z obou standardů. [72]

Preciznost byla získána opakovaným proměřením CRM uvedený v kapitole 3.5.3, pitné vody a dvou vzorků balených přírodních minerálních vod (Zaječická hořká a Vincentka). Modelové vzorky přírodních minerálních vod, pitná voda i CRM byly proměřeny šestkrát a následně byly spočítány relativní směrodatné odchylky. [32, 71]

Pravdivost byla ověřena opakovaným proměřením CRM uvedených v kapitole 3.5.3 a testováním výtěžnosti. Výtěžnost metody byla získána pomocí dvou vzorků balených přírodních minerálních vod a pitné vody, ke kterým bylo přidáno známé množství standardů měřeného halogenu (tzv. přídavek standardu). Výtěžnost byla vypočítána z poměru rozdílu naměřené koncentrace po přidavku standardu a koncentrace vzorku bez přídavku a skutečné koncentrace přidávaného standardu. K 1 ml Zaječické hořké bylo přidáno 0,190 ml standardního přídavku o koncentraci $5000 \mu\text{g l}^{-1}$ a 8,81 ml destilované vody, poté k 1 ml Zaječické hořké bylo přidáno 0,420 ml standardního přídavku o koncentraci $5000 \mu\text{g l}^{-1}$ a 8,58 ml destilované vody, dále k 5 ml pitné vody bylo přidáno 5 ml standardního přídavku o koncentraci $1000 \mu\text{g l}^{-1}$, poté k 8 ml pitné vody byly přidány 2 ml standardních přídavků o koncentraci $5000 \mu\text{g l}^{-1}$ a nakonec k 1 ml Vincentky byly přidány 3 ml standardního přídavku o koncentraci $1000 \mu\text{g l}^{-1}$ a 6 ml destilované vody, poté k 1 ml Vincentky bylo přidáno 6 ml standardního přídavku o koncentraci $1000 \mu\text{g l}^{-1}$ a 3 ml destilované vody. [32, 71]

Nejistota měření (pro Br a I) byly určeny jako rozšířené nejistoty. Nejdříve byly spočítané dílčí nejistoty z CRM moči Seronorm™ (u I), poté byly spočítané kombinované nejistoty kombinací pravdivosti (výtěžnost a CRM) a preciznosti a nakonec byly spočítané rozšířené nejistoty (vynásobením kombinovaných nejistot koeficientem rozšíření k). [36]

3.6 Stanovení fluoridů pomocí UV-VIS spektrometrie

3.6.1 Příprava činidel [48]

Činidlo A: 0,958 g SPADNS bylo rozpuštěno v destilované vodě a zředěno na 500 ml.

Činidlo B: 0,1182 g zirkonylchloridu (hexahydrát) bylo rozpuštěno v 25 ml destilované vody. K roztoku zirkonylchloridu bylo přidání 350 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a směs se zředila na 500 ml destilovanou vodou.

Referenční roztok: Deset militrů činidla A bylo přidáno k 103 ml destilované vody a k tomu bylo přidáno 7 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové.

3.6.2 Příprava kalibračních roztoků

Jako standard pro přípravu kalibračních roztoků byl použit byl použit F^- CRM uvedený v kapitole 3.1. Kalibrační řada byla připravena v rozsahu koncentrací 0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1; 1,2 a 1,4 $mg\ l^{-1}$. Základní roztok o koncentraci 20 $mg\ l^{-1}$ byl připraven odměřením 1 ml F^- certifikovaného referenčního materiálu do 50ml odměrné banky a byl doplněn destilovanou vodou po rysku. Další roztoky kalibračních řad byly připraveny postupným ředěním základního roztoku destilovanou vodou. Poté bylo ke všem kalibračním roztokům přidáno 5 ml činidla A a 5 ml činidla B, všechny roztoky byly důkladně promíchány a následně po 15 minutách stání v klidu byly připraveny k analýze. [48]

3.6.3 Příprava vzorků

Všechny vzorky přírodních minerálních vod, kromě Ottovky (neředěna) a Zaječické hořké (10× naředěna), byly 5× naředěny (do objemu 50 ml) z důvodu úzkého rozsahu kalibrace. Pět ml Zaječické hořké bylo ještě před naředěním sráženo 2,5 ml dusičnanu barnatého o koncentraci 0,25 $mol\ l^{-1}$. Poté bylo ke vzorům stejně jako ke kalibračním roztokům přidáno 5 ml činidla A a 5 ml činidla B, všechny roztoky byly důkladně promíchány a následně po 15 minutách stání v klidu byly připraveny k analýze. [48]

3.6.4 Příprava certifikovaných referenčních materiálů

Oba matricové certifikované referenční materiály byly připravovány stejným způsobem jako v 3.4.3, CRM moči Seronorm™ byl před analýzou 4× naředěn (do objemu 50 ml) a CRM aniontů byl 5× naředěn.

3.6.5 Pracovní postup

Spektrometr byl nastaven na vlnovou délku 580 nm (nulová absorbance) pomocí referenčního roztoku. Po 15 minutách stání standardů a vzorků byla odečtena absorbance. Koncentrace fluoridů ve vzorcích byla získána odečtením z kalibrační závislosti. [48]

3.6.6 Verifikace měřicího postupu

Před vlastním měřením vzorků byla provedena verifikace měřicího postupu. Rozsah validace měřicího postupu zahrnoval linearitu kalibrační křivky, mez detekce, mez stanovitelnosti, preciznost, pravdivost, selektivitu a nejistotu měření

Linearita kalibrační závislosti byla prověřena proměřením kalibrační řady uvedené v kapitole 3.6.2, která byla rozšířená až do koncentrace 5 mg l⁻¹ (1,7; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5 mg l⁻¹). [33, 71]

Mez detekce byla spočítána jako trojnásobek směrodatné odchylky z deseti opakovaných měření slepého pokusu. [32, 71]

Mez stanovitelnosti byla spočítána jako desetinásobek směrodatné odchylky z deseti opakovaných měření slepého pokusu. [32, 71]

Preciznost byla získána opakovaným proměřením CRM uvedených v kapitole 3.6.4, pitné vody a dvou vzorků balených přírodních minerálních vod (Zaječická hořká a Vincentka). Přírodní modelové vzorky minerálních vod, pitná voda i CRM byly proměřeny sedmkrát a následně byly spočítány relativní směrodatné odchylky. [32, 72]

Pravdivost byla ověřena opakovaným proměřením CRM uvedených v kapitole 3.6.4 a testováním výtěžnosti. Výtěžnost metody byla získána pomocí dvou vzorků balených přírodních minerálních vod a pitné vody, ke kterým bylo přidáno známé množství standardů měřeného halogenu (tzv. přídavek standardu). Výtěžnost byla vypočítána z poměru rozdílu naměřené koncentrace po přídavku standardu a koncentrace

vzorku bez přídavku a skutečné koncentrace přidávaného standardu. K 5 ml Zaječické hořké bylo přidáno 12 ml standardního přídavku o koncentraci $3,5 \text{ mg l}^{-1}$ a 33 ml destilované vody, poté k 5 ml Zaječické hořké bylo přidáno 18 ml standardního přídavku o koncentraci $3,5 \text{ mg l}^{-1}$ a 27 ml destilované vody, dále k 9 ml pitné vody bylo přidáno 21 ml standardního přídavku o koncentraci 1 mg l^{-1} , poté k 10 ml pitné vody bylo přidáno 10 ml standardního přídavku o koncentraci $1,4 \text{ mg l}^{-1}$ a 30 ml destilované vody a nakonec k 10 ml Vincentky bylo přidáno 2,5 ml standardního přídavku o koncentraci 20 mg l^{-1} a 37,5 ml destilované vody, poté k 10 ml Vincentky bylo přidáno 18 ml standardního přídavku o koncentraci $3,5 \text{ mg l}^{-1}$ a 22 ml destilované vody. [32, 71]

U neupravené přírodní minerální vody Zaječická hořká byla hodnota koncentrace výrazně zvýšená oproti hodnotě uvedené v komplexní analýze z roku 2018 uvedené na etiketě, a proto byla studovaná **selektivita** ostatních aniontů k fluoridům přítomných v minerálce. Bylo provedeno srážení dusičnanem barnatým o koncentraci $0,25 \text{ mol l}^{-1}$. Dvacet ml minerální vody bylo sráženo 10 ml dusičnanem barnatým. Ostatní anionty nebyly v tak vysokém množství, aby ovlivňovaly selektivitu fluoridových iontů.

Nejistota měření byla určena jako rozšířená nejistota. Nejdříve byla spočítaná dílčí nejistota z CRM moči Seronorm™, poté byla spočítaná kombinovaná nejistota kombinací pravdivosti (výťažnost a CRM) a preciznosti a nakonec byla spočítána rozšířená nejistota (vynásobením kombinovaných nejistot koeficientem rozšíření k). [36]

3.7 Argentometrické stanovení chloridů

3.7.1 Příprava standardního roztok NaCl

Standardní roztok NaCl byl připraven odměřením 1,75 ml Cl^- CRM uvedený v kapitole 3.1 do 50 ml odměrné banky a doplněním destilovanou vodou po rysku. [52]

3.7.2 Příprava vzorků

Přírodní minerální voda Cyril a Metoděj nemusela být jakýmkoli způsobem upravovaná. Přírodní minerální vody Poděbradka, Zaječická hořká a Svatopluk byly 2× zředěné, přírodní minerální voda Vincentka byla 5× zředěná a přírodních minerální voda Ottovka byla 4× zředěná destilovanou vodou do celkového objemu 25ml.

3.7.3 Příprava certifikovaných referenčních materiálů

Oba matricové certifikované referenční materiály byly připravovány stejným způsobem jako v 3.4.3, akorát CRM moči Seronorm™ byl před analýzou 10× naředěn (do objemu 25 ml).

3.7.4 Pracovní postup

Standardizace odměrného roztoku AgNO_3

Do titrační baňky bylo odměřeno 5 ml standardního roztoku NaCl , přidáno 0,5 ml 5% roztoku K_2CrO_4 a objem roztoku v titrační baňce byl doplněn na 30 ml. Za stálého míchání byl roztok titrován odměrným roztokem AgNO_3 . Titrace byla ukončena, když bylo zabarvení směsi červenohnědé (ostrý žlutý tón přejde na teplejší odstín vznikem malého množství červenohnědé sraženiny Ag_2CrO_4) a tento odstín nezmizel ani po míchání. Titrace byla opakovaná třikrát. [52]

Argentometrické stanovení s potenciometrickou indikací

Indikační platinová a referenční merkurosulfátová elektrody byly upevněny do držáku u stojánku míchačky a připojeny k inoLab pH metru 720. Do titračních baněk bylo odpipetováno 5 ml vzorků přírodních minerálních vod a CRM a bylo vloženo míchadlo. Titrační baňky byly postaveny na míchačku a objem vzorků byl doplněn asi na 55 ml destilovanou vodou tak, aby byly obě elektrody ponořeny. Roztok byl titrován odměrným roztokem AgNO_3 po 0,5 ml, v okolí bodu ekvivalence pak po 0,2 ml. Po každém přidavku titračního činidla byla směs promíchána, a po 1 minutě byl odečten potenciál. Stejným postupem bylo titrováno 5 ml standardního roztoku NaCl pro kontrolu titru odměrného roztoku AgNO_3 . [52]

3.7.5 Validace měřicího postupu

Před vlastním měřením vzorků byla provedena validace měřicího postupu. Rozsah validace měřicího postupu zahrnoval mez detekce, mez stanovitelnosti, preciznost, pravdivost a nejistotu měření.

Mez detekce byla spočítána jako trojnásobek směrodatné odchylky ze tří opakovaných titrací vzorku s velmi malým obsahem chloridů (20 mg l^{-1}). [32, 71]

Mez stanovitelnosti byla spočítána jako trojnásobek směrodatné odchylky ze tří opakovaných titrací vzorku s velmi malým obsahem chloridů (20 mg l^{-1}). [32, 71]

Preciznost byla získána opakovanou titrací CRM uvedených v kapitole 3.7.3, pitné vody a dvou vzorků balených přírodních minerálních vod (Zaječická hořká a Vincentka). CRM, pitná voda i modelové vzorky přírodních minerálních vod byly titrovány třikrát a následně byly spočítány relativní směrodatné odchylky. [32, 71]

Pravdivost byla ověřena opakovanou titrací CRM uvedených v kapitole 3.7.3 a pomocí výtěžnosti. Výtěžnost metody byla získána pomocí dvou vzorků balených přírodních minerálních vod a pitné vody, ke kterým bylo přidáno známé množství standardů měřeného halogenu (tzv. přídavek standardu). Výtěžnost byla vypočítána z poměru rozdílu naměřené koncentrace po přidavku standardu a koncentrace vzorku bez přídavku a skutečné koncentrace přidávaného standardu. K 11 ml Zaječické hořké bylo přidáno 9 ml standardního přídavku o koncentraci $0,02 \text{ mol l}^{-1}$ a 5 ml destilované vody a k 5 ml Vincentky bylo přidáno 14,5 ml standardního přídavku o koncentraci $0,02 \text{ mol l}^{-1}$ a 5,5 ml destilované vody. [32, 71]

Nejistota měření byla určena jako rozšířená nejistota. Nejdříve byla spočítaná dílčí nejistota z CRM aniontů, poté byla spočítaná kombinovaná nejistota kombinací pravdivosti (výtěžnost a CRM) a preciznosti, a nakonec byla spočítána rozšířená nejistota (vynásobením kombinovaných nejistot koeficientem rozšíření k). [36]

3.8 Stanovení chloridů pomocí průtokové coulometrie

3.8.1 Příprava kalibračních roztoků

Jako standard pro přípravu kalibračních roztoků byl použit chlorid sodný p.a. Kalibrační řada byla připravena v rozsahu koncentrací 5, 20 a 50 mmol l^{-1} . Kalibrační roztok o koncentraci 50 mmol l^{-1} byl připraven odvážením 0,2957 g chloridu sodného do 100 ml odměrné banky a byl doplněn kyselinou dusičnou o koncentraci $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, která byla také použita jako elektrolyt. Elektrolyt byl připravován do litrové odměrné baňky odměřením 35 ml koncentrované HNO_3 a byl doplněn destilovanou vodou po rysku. Kalibrační roztok o koncentraci 20 mmol l^{-1} byl připraven odvážením 0,1125 g

chloridu sodného do 100ml odměrné banky a byl doplněn elektrolytem. Kalibrační roztok o koncentraci 5 mmol l^{-1} byl připraven odměřením 10 ml kalibračního roztoku o koncentraci 50 mmol l^{-1} do 100ml odměrné banky a byl doplněn elektrolytem. [68]

3.8.2 Příprava vzorků

K 45 ml Zaječické hořké bylo přidáno 5 ml elektrolytu a u Vincentky bylo k 40 ml přidáno 10 ml elektrolytu. Z důvodu vysokého obsahu hydrogenuhličitanů, které způsobovaly interference, byly vzorky před analýzou povařeny na vařiči. Vincentka byla vařena 15 minut a Zaječická hořká 10 minut. Po vychladnutí byly vzorky připraveny k analýze.

3.8.3 Pracovní postup

Stanovení chloridů bylo provedeno v prostředí HNO_3 o koncentraci $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ na stříbrné elektrodě E-CA/Ag. Princip stanovení spočíval v tom, že byl elektrodový prostor naplněn roztoky standardů a vzorků upravených kyselinou dusičnou, potom byl tok zastaven a při kladném potenciálu byly chloridy vyloučeny na povrchu stříbrné elektrody E-CA/Ag jako AgCl. Tato vrstva byla konstantním proudem zredukovaná na Ag a Cl^- a přitom byl zaregistrován chronopotenciogram. Koncentrace chloridů byly vyhodnoceny pomocí kalibračních závislostí v programu Ecaflow verze 2.3. [55, 68]

3.8.4 Verifikace měřicího postupu

U průtokové coulometrie byla provedena jen částečná verifikace měřicího postupu z důvodů technických problémů se stříbrnou elektrodou. Částečná validace měřicího postupu zahrnovala linearitu kalibrační závislosti, preciznost, pravdivost a selektivitu.

Linearita kalibrační závislosti byla prověřena proměřením kalibrační řady uvedené v kapitole 3.8.1 a kalibračních standardů o koncentraci $0,5$ a 60 mol l^{-1} . [33, 71]

Část **preciznosti** byla získána opakovaným proměřením dvou vzorků balených přírodních minerálních vod (Zaječická hořká a Vincentka) a pitné vody. Modelové vzorky přírodních minerálních vod a pitná voda byly proměřeny šestkrát a následně byly spočítány relativní směrodatné odchylky. [32, 71]

Část **pravdivosti** byla ověřena testováním výtěžnosti. Výtěžnost metody byla získána pomocí dvou vzorků balených přírodních minerálních vod a pitné vody, ke kterým bylo přidáno známé množství standardů měřeného halogenu (tzv. přídavek standardu). Výtěžnost byla vypočítána z poměru rozdílu naměřené koncentrace po přidavku standardu a koncentrace vzorku bez přídavku a skutečné koncentrace přidávaného standardu. Ke 26 ml Zaječické hořké bylo přidáno 19 ml standardního přídavku o koncentraci 50 mmol l^{-1} a 5 ml elektrolytu, poté bylo k 20 ml Zaječické hořké přidáno 25 ml standardního přídavku o koncentraci 70 mmol l^{-1} a 5 ml elektrolytu, dále ke 21 ml pitné vody bylo přidáno 14 ml standardního přídavku o koncentraci 20 mmol l^{-1} a 5 ml elektrolytu, poté k 29,5 ml pitné vody bylo přidáno 15,5 ml standardního přídavku o koncentraci 50 mmol l^{-1} a 5 ml elektrolytu a nakonec k 5 ml Vincentky bylo přidáno 35 ml standardního přídavku o koncentraci 60 mmol l^{-1} a 10 ml elektrolytu. Všechny přídavky byly zpracované před analýzou jako vzorky uvedené v kapitole 3.5.2. [32, 71]

U neupravených minerálek docházelo k výraznému posunu píků mimo oblast píků kalibračních roztoků v chronopotenciogramech, proto bylo přistoupeno ke **studiu interferencí (selektivitu)**. Jako možné interferenty byly studovány jodidy, bromidy a hydrogenuhličitany. K standardu o koncentraci 20 mmol l^{-1} bylo přidáno 0,05 ml a 0,35 ml I^- CRM o koncentraci $1000 \pm 0,002 \text{ mg l}^{-1}$ (což odpovídalo koncentraci 1 a 7 mg l^{-1} jodidů v celkovém objemu 50 ml), dále bylo přidáno 0,15 a 0,35 ml Br^- CRM uvedeného v kapitole 3.1 (což odpovídalo koncentraci 3 a 7 mg l^{-1} bromidů v celkovém objemu 50 ml) a nakonec bylo přidáno 0,250 g a 0,125 g hydrogenuhličitanu sodného p.a. Ke všem přídavkům bylo přidáno 5 ml elektrolytu.

3.9 Statistické zpracování dat

Ke zpracování dat a statistickému vyhodnocování byl použit tabulkový procesor ME Excel.

4 Výsledky a diskuse

4.1 Validace a verifikace měřicích postupů

U fluoridových aniontů byla provedena validace měřicího postupu u ISE a verifikace měřicího postupu u UV-VIS spektrometrie. U chloridových aniontů byla provedena validace měřicích postupů u ISE a argentometrické titrace, částečná validace měřicího postupu u ICP-MS a částečná verifikace měřicího postupu u průtokové coulometrie. U bromidových a jodidových aniontů byla provedena validace měřicích postupů u ISE a ICP-MS.

4.1.1 Linearita kalibračních závislostí

Linearita kalibračních závislostí byla ověřena pomocí rozšířených kalibračních řad uvedených v kapitolách 3.4.5, 3.5.5, 3.6.6 a 3.8.4. Kalibrační závislosti byly lineární pouze v oblasti kalibračních rozsahů uvedených v **Tab. II** a linearita byla prokázána na základě hodnot koeficientů determinace R^2 a příslušných rovnic kalibračních závislostí (**Obr. 3–5 a 7–11**). Nejlepší hodnoty spolehlivosti R^2 byly dosaženy u ICP-MS (pro Cl^- , Br^- a I^-) a ISE pro fluoridy. Nejširší kalibrační rozsah byl u ISE pro všechny halogenidy. Jako akceptační kritérium pro linearitu bylo vybráno $R^2 > 0,99$.

Tab. II Kalibrační rozsahy a hodnoty spolehlivosti R^2 pro všechny metody halogenidů

Anionty	Metoda	Kalibrační rozsah (mg l^{-1})	Hodnota R^2
Fluoridy	ISE	0,57–190	0,9996
	UV-VIS	0,10–1,40	0,9986
Chloridy	ISE	3,55–3545	0,9993
	průtoková coulo.	177–1772,50*	0,9993
	ICP-MS	1–100	0,9994
Bromidy	ISE	2,40–799	0,9998
	ICP-MS	0,01–10	1,0000
Jodidy	ISE	0,38–1269	0,9990
	ICP-MS	0,01–10	0,9999

* Kalibrační rozsah byl vybrán z aplikačního listu, ale není zde ověřeno, že spodní hodnota rozsahu je nad LOQ

4.1.2 Mez detekce a mez stanovitelnosti

Meze detekce (LOD) a meze stanovitelnosti (LOQ) byly vypočítány ve všech metodách (**Tab. III**) kromě průtokové coulometrie (problémy se stříbrnou elektrodou zabránily dokončení verifikace měřicího postupu). U ISE byly navíc pro srovnání vypočítány meze detekce metody (MLD). Meze detekce u ISE byly vypočítány jako průsečíky dvou přímek (**Obr. 2**) a meze stanovitelnosti byly vypočítané jako trojnásobky (resp. 10/3) meze detekce jednotlivých aniontů. Meze detekce metody byly vypočítané podle rovnice 2. Meze detekce a meze stanovitelnosti u UV-VIS spektrometrie byly vypočítané podle rovnic 1 a 16. Data byly získaná pomocí postupu uvedeného v kapitole 3.6.6. Meze detekce a meze stanovitelnosti u argentometrie byly vypočítané podle rovnic 3 a 17. Data byly získaná pomocí postupu uvedeného v kapitole 3.7.5. Meze detekce a meze stanovitelnosti u ICP-MS byly vypočítané podle rovnic 18 a 19. Data byly získaná pomocí postupu uvedeného v kapitole 3.5.5.

U fluoridů vyšly mez detekce z obou metod téměř stejné. Nižší hodnota meze stanovitelnosti u UV-VIS spektrometrie pro fluoridy je způsobeno klesající kalibrační závislosti (**Obr. 8**). U chloridů vyšly nejnížší LOD a LOQ u ICP-MS, naopak nejvyšší vyšly u ISE. U bromidů a jodidů vyšly mez detekce a meze stanovitelnosti přibližně o tři řády nižší z ICP-MS než z ISE. Mez detekce metody vyšla u všech halogenidů přibližně o řád nižší než LOD z průsečíku dvou přímek.

$$y_{LOQ} = y_{bl} + 10 \cdot s_{bl} \quad (16)$$

kde y_{bl} je signál slepého pokusu, s_{bl} směrodatná odchylka z opakovaného měření slepého vzorku, 10 je dáno konvencí

$$LOD = 3 \cdot s_{bl} \quad (17)$$

kde s_{bl} směrodatná odchylka z opakovaného měření slepého vzorku, 3 je dáno konvencí

$$LOD = \frac{3 \cdot s_c \cdot c}{CPS} \quad (18)$$

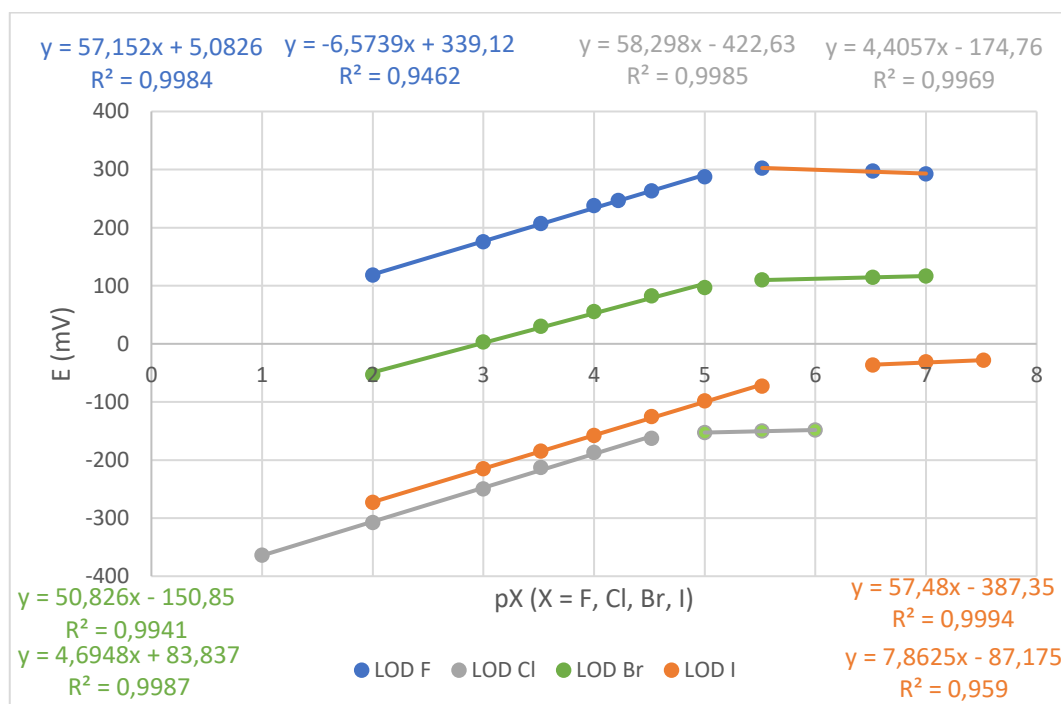
kde s_c směrodatná odchylka z opakovaného měření standardu o nízké koncentrace, 3 je dáno konvencí, c je koncentrace standardu, CPS je odezva v countech per second

$$LOQ = \frac{10 \cdot s_c \cdot c}{CPS} \quad (19)$$

kde s_c , c , CPS viz předchozí rovnice, 10 je dáno konvencí

Tab. III Vypočítané LOD, LOQ a MLD (pouze pro ISE) pro všechny metody halogenidů

Anionty	Metoda	LOD (mg l ⁻¹)	MLD (mg l ⁻¹)	LOQ (mg l ⁻¹)
Fluoridy	ISE	0,11	0,01	0,36
	UV-VIS	0,08	–	0,03
Chloridy	ISE	0,89	0,22	2,97
	argentometrie	0,47	–	1,57
	ICP-MS	0,12	–	0,41
Bromidy	ISE	0,65	0,12	2,18
	ICP-MS	$6,0 \cdot 10^{-4}$	–	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Jodidy	ISE	0,11	0,03	0,37
	ICP-MS	$1,3 \cdot 10^{-4}$	–	$4,3 \cdot 10^{-4}$



Obr. 2: Grafické určení meze detekce pro ISE

4.1.3 Preciznost

Hodnoty preciznosti byly získané opakovaným proměřením CRM uvedených v kapitole 3.4.3, pitné vody, Zaječické hořké a Vincentky (počty měření jsou uvedeny v kapitolách 3.4.5, 3.5.5, 3.6.6, 3.7.5 a 3.8.4). U ICP-MS chloridů nebyl změřen CRM

moči Seronorm™, protože již nebyl k dispozici a u průtokové coulometrie byly změřeny pouze pitná voda a vzorky přírodních minerálních vod (nedokončená verifikace měřícího postupu). Hodnoty preciznosti jsou vyjádřené jako RSD v % a uvedené v **Tab. IV**. Všechny hodnoty RSD a směrodatných odchylek z opakovaných měření vzorků byly spočítané pomocí programu Microsoft Excel. Akceptační kritérium pro RSD bylo zvoleno 5 %, protože minerální vody jsou relativně jednoduché matrice.

Všechny hodnoty RSD vyšly kromě Vincentky u ICP-MS do 5 %, což splňuje akceptační kritérium. U fluoridů chloridů vyšly RSD do 2 %, u chloridů do 4,5 % (kromě již zmíněné Vincentky), u bromidů do 2,5 % a u jodidů do 4 %. Vysoká hodnota RSD Vincentky (nejvyšší RSD Vincentky, a i u ostatních vzorků jsou RSD docela vysoké) u ICP-MS je způsobena zanášením systému vysokými koncentracemi chloridů. Bylo zjištěno, že vyčištění dvojice kónusů před měřením zlepšilo vlastnosti měření, ICP-MS poté poskytoval nižší odezvy a lepší RSD.

Tab. IV Vypočítané RSD vzorků pro všechny metody

Anionty	Metoda	RDS vzorků (%)				
		Vincentka	Zaječická hořká	pitná voda	CRM moči Seronorm™	CRM aniontů
Fluoridy	ISE	1,91	0,51	0,95	0,62	0,92
	UV-VIS	0,19	0,25	1,13	0,06	0,25
Chloridy	ISE	2,29	1,31	4,47	0,84	1,34
	argentometrie	1,62	0,95	2,29	0,13	1,01
	průtoková coulo.	2,49	2,65	4,42	–	–
	ICP-MS	6,66	3,72	3,27	–	3,03
Bromidy	ISE	1,48	2,49	<LOQ	1,36	–
	ICP-MS	1,06	1,37	2,26	1,81	–
Jodidy	ISE	1,17	2,55	<LOQ	3,62	–
	ICP-MS	1,47	1,55	1,11	3,54	–

– neměřeno

4.1.4 Pravdivost

Hodnoty pravdivosti byly získané z opakovaných měření CRM uvedených v kapitole 3.4.3 a testováním výtěžnosti. Z naměřených hodnot CRM a z přídavek k modelovým vzorkům (Vincentka a Zaječická hořká) a pitné vodě byly spočítané výtěžnosti (podle rovnice 5), kde akceptační kritérium bylo zvoleno 80–120 %.

Naměřené hodnoty CRM moči Seronorm™ u obou metod fluoridů (viz **Tab. V**) byly téměř totožné s hodnotou certifikovanou (4 mg l^{-1}), proto i výtěžnosti byly kolem 100 %. U CRM aniontů byla hodnota z ISE téměř totožná s certifikovanou ($2,52 \text{ mg l}^{-1}$), takže i zde byla výtěžnost kolem 100 %. U UV-VIS spektrometrie je výtěžnost vyšší díky vyšší naměřené hodnotě (mimo povolený interval koncentrací). Výtěžnosti vzorků byly u obou metod velmi dobré (kolem 96 % u ISE a kolem 97 % u UV-VIS spektrometrie).

Tab. V Vypočítané výtěžnosti pro metody fluoridů

	Vzorky	Metoda	
		ISE	UV-VIS
Naměřená hodnota (mg l^{-1})	CRM moči Seronorm™	3,99	4,09
	CRM aniontů	2,56	2,97
Výtěžnost (%)	CRM moči Seronorm™	99,65	102,28
	CRM aniontů	101,59	117,98
	Zaječická hořká 1. přídavek	91,09	98,36
	Zaječická hořká 2. přídavek	–	97,78
	pitná voda 1. přídavek	96,80	97,19
	pitná voda 2. přídavek	98,90	101,76
	Vincentka 1. přídavek	105,14	97,57
	Vincentka 2. přídavek	95,50	94,81

Naměřené hodnoty CRM moči Seronorm™ u obou (u ICP-MS nebyl CRM již k dispozici a u průtokové coulometrie nebyla dokončena verifikace) metod chloridů (viz **Tab. VI**) byly blízké s hodnotou certifikovanou (127 mmol l^{-1}), proto i výtěžnosti byly

kolem 100 %. U CRM aniontů byly hodnoty se všech metod podobné s hodnotou certifikovanou (54,9 mg l⁻¹) a hodnoty byly v povoleném intervalu koncentrací, proto i zde byly výtěžnosti kolem 100 %. Výtěžnosti vzorků ISE i argentometrie byly velmi dobré (kolem 90 %). U průtokové coulometrie vycházely výtěžnosti dobře, dokud se neobjevily problémy se stříbrnou elektrodou. U prvního přídavku pitné vody začaly hodnoty stoupat, následně zase klesat a píky v chronopotenciogramech byly rozštěpené. Po tomto měření bylo vyzkoušeno čištění systému pomocí HNO₃ o koncentraci 2 mol l⁻¹, ale ani poté nebyly získány uspokojivé hodnoty, proto bylo přistoupeno k validaci měřicího postupu argentometrické titrace. Z časových důvodů nebyla testována výtěžnost u ICP-MS.

Tab. VI Vypočítané výtěžnosti pro metody chloridů

	Vzorky	Metoda			
		ISE	argentometrie	ICP-MS	průtoková coulo.
Naměřená hodnota (mmol l ⁻¹)	CRM moči Seronorm™	127,91	127,54	–	–
Naměřená hodnota (mg l ⁻¹)	CRM aniontů	53,58	54,02	53,98	–
Výtěžnost (%)	CRM moči Seronorm™	100,71	100,43	–	–
	CRM aniontů	97,60	98,40	98,33	–
	Zaječická hořká 1. přídavek	86,39	93,19	–	88,46
	Zaječická hořká 2. přídavek	-	–	–	88,13
	pitná voda 1. přídavek	108	–	–	nedoměřeno
	pitná voda 2. přídavek	96,67	–	–	102,48
	Vincentka 1. přídavek	96,29	105,27	–	101,45

– neměřeno

Naměřené hodnoty CRM moči Seronorm™ u obou metod pro bromidy a jodidy (viz **Tab. VII**) byly téměř totožné s hodnotami certifikovanými (2 mg l⁻¹ pro bromidy a 0,304 mg l⁻¹ pro jodidy), proto byly i výtěžnosti kolem 100 %. U bromidů byly výtěžnosti vzorků z ISE o něco nižší než z ICP-MS (kolem 100 %), ale i tak byly výtěžnosti uspokojivé (kolem 90 %). U jodidů byly výtěžnosti vzorků z ICP-MS o něco

nižší než z ISE (kolem 96 %), ale i tak jsou dostatečné (kolem 86 %). U ICP-MS jodidů byly výtěžnosti o něco nižší oproti bromidům, což je způsobeno vzrůstem odezvy během měření vzorků díky tvorbě těkavých sloučenin jodu (HI a I_2) v přítomnosti HNO_3 . Tyto těkavé sloučeniny způsobují paměťové efekty. [73]

Tab. VII Vypočítané výtěžnosti pro metody bromidů a jodidů

	Anionty	Bromidy		Jodidy	
	Vzorky	Metoda			
		ISE	ICP-MS	ISE	ICP-MS
Naměřená hodnota (mg l ⁻¹)	CRM moči Seronorm™	2,09	2,04	0,301	0,295
Výtěžnost (%)			104,5	102,15	99,01
	Zaječická hořká 1. přídavek	93,68	99,18	99,72	98,68
	Zaječická hořká 2. přídavek	88,29	96,16	95,37	91,41
	pitná voda 1. přídavek	85,55	103,29	107,23	91,30
	pitná voda 2. přídavek	95,67	102,23	99,42	90,51
	Vincentka 1. přídavek	90,09	97,91	85,62	104,44
	Vincentka 2. přídavek	—	98,69	86,93	92,10

4.1.5 Selektivita

Selektivita ISE

U všech ISE je selektivita ovlivňována dalšími ionty, ale u F^- ISE jsou interferující ionty odstraňovány použitím tlumivého roztoku TISAB, který udržuje vhodné pH a iontovou sílu a u I^- ISE je selektivita velmi dobrá i bez úpravy vzorků, proto bylo selektivita zkoumaná pouze u Cl^- a Br^- ISE (postup v kapitole 3.4.5.) Možné interferující ionty byly vybrány na základě K_s od výrobce a podle složení vzorků uvedených na etiketách minerálních vod. U obou elektrod byl posuzován vliv jodidových aniontů na elektrody, dále u Cl^- ISE vliv bromidových aniontů a u Br^- ISE vliv chloridových iontů (viz **Tab. VIII**). Další ionty, které interferují u těchto elektrod, nebyly ve vzorcích

přírodních minerálních vod použitých při studii selektivity podle informací na obalech přítomné, nebo jen ve velmi malém množství.

Podle hodnot **Tab. VIII** je selektivita Cl^- ISE výrazně ovlivňována oběma anionty, a proto byly interference zohledněny u všech vzorků přepočtem E podle rovnice 11. U Br^- ISE je selektivita mírně ovlivněna jodidovými anionty, chloridové anionty nemají prakticky žádný vliv. Interference jodidů byly zohledněny u Vincentky a Ottovky, kde byla vyšší koncentrace také přepočtem E podle rovnice 11.

Tab. VIII Posouzení selektivity ISE

Anionty	Měřené roztoky	c (mg l ⁻¹)	K _s od výrobce
Chloridy	standard bez interferentu	12,51	—
	standard s Br^-	43,59	$7,6 \cdot 10^2$
	standard s I^-	32,11	$1,3 \cdot 10^4$
	standard s $\text{Br}^- + \text{I}^-$	102,45	—
Bromidy	standard bez interferentu	23,02	—
	standard s Cl^-	22,55	$3 \cdot 10^{-3}$
	standard s I^-	25,39	$6 \cdot 10^3$
	standard s $\text{Cl}^- + \text{I}^-$	25,29	—

Selektivita UV-VIS spektrometrie

Stanovení fluoridů pomocí metody SPANDS je relativně tolerantní vůči interferentům, takže selektivita fluoridových iontů není ovlivňována žádnými jinými ionty ve zvolených vzorcích, kromě Zaječické hořké, kde selektivitu ovlivňují síranové anionty. Síranové anionty jsou zde v koncentraci 24 500 mg l⁻¹ a podle tabulky interferencí již při množství nad 200 mg l⁻¹ dochází k ovlivňování selektivity. [48]

V neupravené minerálce Zaječické hořké byly nalezeny hodnoty o přibližně 2,3 mg l⁻¹ vyšší než hodnoty udávané v komplexní analýze z roku 2018, proto byl vzorek srážen dusičnanem barnatým a došlo k vysrážení bílého síranu barnatého. Po vysrážení

10 ml dusičnanem barnatým byl vzorek znovu změřen a hodnoty již odpovídaly hodnotám z komplexní analýzy z roku 2018 uvedené na obalu.

Selektivita průtokové coulometrie

Píky neupravených modelových vzorků (Vincentka a Zaječická hořká) byly mimo oblast píků kalibračních roztoků v chronopotenciogramech, proto musel být nalezen a eliminován interferující aniont. Jako interferenty byly zkoumány anionty, které by se mohly srážet v oblasti součinu rozpustnosti chloridu stříbrného a to bromidy, jodidy a hydrogenuhličitan v prostředním kalibračním roztoku (20 mmol l⁻¹). Bromidy měly mírný interferující vliv, jodidy neměly žádný interferující vliv, ale nejvýraznější interferující vliv měly hydrogenuhličitan. Po přidavku obou koncentrací byly píky široké a výrazně posunuté mimo oblast kalibračních roztoků, proto byly modelové vzorky před další analýzou považeny na vařiči (u Zaječické hořké 10 minut, u Vincentky 15 minut). Po považení byly hydrogenuhličitan zcela odstraněny a píky v chronopotenciogramech již nebyly široké, ani posunuté.

4.1.6 Nejistota měření

Nejistoty měření byly spočítané pomocí přístupu shora dolů [36] (viz modelový příklad) a výsledky jsou uvedené v **Tab. IX**. Na výpočet nejistot chloridů a fluoridů u ISE byly využity hodnoty z měření CRM aniontů, na výpočet nejistot jodidů CRM hodnoty z měření moči SeronormTM. Hodnoty z měření CRM aniontů nemohly být použity pro UV-VIS spektrometrii, protože výsledky byly zatížené významným vychýlením, jehož příčina nebyla studována. Na výpočet nejistot bromidů a fluoridů u UV-VIS spektrometrie byly využity pouze hodnoty z preciznosti a pravdivosti modelových vzorků.

U chloridových aniontů vyšla nejistota měření nejvyšší ze všech aniontů. U všech halogenidů vyšly nejistoty měření pro ISE vyšší oproti druhé metodě (kromě ICP-MS u jodidů), to ukazuje na menší přesnost měření pomocí ISE oproti druhé metodě. Nejnížší nejistoty vyšly pro bromidy u ICP-MS a pro fluoridy u UV-VIS spektrometrie. Nejistota pro jodidy u ICP-MS vyšla vyšší z důvodu zvyšování odezvy během měření (zmíněno u pravdivosti).

Tab. IX Vypočítané nejistoty měření pro všechny halogenidy

Anionty	Fluoridy		Chloridy		Bromidy		Jodidy	
Metoda	ISE	UV-VIS	ISE	argentometrie	ISE	ICP-MS	ISE	ICP-MS
u_c (%)	5,4	2,3	9,5	8,8	4,9	2,8	5,9	8,2
U (%)	10,8	4,6	19,0	17,6	9,8	5,7	11,8	16,4

Modelový příklad: výpočet nejistoty měření pro jodidy u ICP-MS

Studie pravdivosti:

Výpočet $\overline{R}_m$ a $u_{\overline{R}_m}$

K výpočtu byl využit CRM moči SeronormTM, který byl analyzován šestkrát za sebou.

Certifikované hodnoty: $C_{CRM} = 0,304 \text{ mg l}^{-1}$, rozšířená nejistota $U = 0,034 \text{ mg l}^{-1}$, byla vypočtena standardní nejistota $u_{CER} = 0,017 \text{ mg l}^{-1}$ (U/k , $k = 2$)

Naměřené hodnoty: $\overline{C}_{obs} = 0,295 \text{ mg l}^{-1}$, $s_{obs} = 0,0104$, $n = 6$

Z hodnot CRM byla spočítána střední výtěžnost $\overline{R}_m$ a její nejistota $u_{\overline{R}_m}$.

$$\overline{R}_m = \frac{C_{CRM\ obs}}{C_{CRM}} = \frac{0,295}{0,304} = 0,97$$

$$u_{\overline{R}_m} = \overline{R}_m \cdot \sqrt{\left(\frac{s_{obs}^2}{n \cdot \overline{C}_{obs}}\right) + \left(\frac{u_{CER}}{C_{CRM}}\right)^2} = 0,97 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0104^2}{6 \cdot 0,295}\right) + \left(\frac{0,017}{0,304}\right)^2} = 0,056$$

Pro určení příspěvku $\overline{R}_m$ ke kombinované nejistotě byla výše vypočtená hodnota porovnána s 1 pomocí testu významnosti.

$$t = \frac{|1 - \overline{R}_m|}{u_{\overline{R}_m}} = \frac{|1 - 0,97|}{0,056} = 0,54$$

Následně bylo t porovnáno s koeficientem rozšíření ($k = 2$). Jelikož t je menší než dva, neexistuje žádný důkaz, který by naznačoval, že $\overline{R}_m$ se významně liší od 1, předpokládá se tedy, že $\overline{R}_m$ se rovná 1 s nejistotou $u_{\overline{R}_m} = 0,056$.

Výpočet R_s a u_{R_s}

R_s a její nejistota byla odhadnuta z testování výtěžnosti. Výtěžnost metody byla získána pomocí dvou vzorků balených přírodních minerálních vod (Zaječická hořká a Vincentka) a pitné vody, ke kterým bylo přidáno známé množství standardů jodidů (tzv. přidavek standardu). Vypočítané výtěžnosti jsou uvedené v tabulce **Tab. VII**.

$$u_{R_s} = s \text{ z výtěžnosti} = 0,0562$$

$$R_s = \bar{x} \text{ z výtěžnosti} = 0,9972$$

Výpočet R a u_R

Výtěžnost pro konkrétní vzorek R , je dána vztahem: $R = \overline{R}_m \cdot R_s \cdot R_{rep}$, ale v tomto příkladu je CRM využit pro výpočet $\overline{R}_m$, takže není potřeba mít hodnotu R_{rep} . U R_m a R_s se předpokládá, že se rovná 1, proto se i R rovná.

$$u_R = R \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{\overline{R}_m}}{R_m}\right)^2 + \left(\frac{u_{R_s}}{R_s}\right)^2} = 1 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,056}{0,97}\right)^2 + \left(\frac{0,0562}{0,9972}\right)^2} = 0,0807$$

Studie preciznosti:

Pro odhad nejistoty u_p byly využity hodnoty RSD získané opakovaným měřením pitné vody a dvou vzorků balených přírodních minerálních vod (Zaječická hořká a Vincentka). Hodnoty RSD jsou uvedené v **Tab. IV**.

$$u_p = \bar{x} \text{ z RSD} = 0,01375$$

Kombinovaná a relativní nejistota:

Po odhadu jednotlivých složek nejistoty ze studia preciznosti a pravdivosti byla další fáze kombinovat standardní nejistoty (u_R a u_p), aby byla vytvořena kombinovaná standardní nejistota.

$$u_c = \sqrt{u_R^2 + u_p^2} = \sqrt{0,0807^2 + 0,01375^2} = 0,0819$$

$$= 0,0819 \cdot 100 = 8,19 \% \text{ relativní kombinovaná nejistota}$$

Na závěr byla relativní kombinovaná nejistota vynásobena koeficientem rozšíření, a tím byla získána rozšířená relativní nejistota

$$U = u_c \cdot k = 8,19 \cdot 2 = 16,4 \%$$

4.2 Reálné vzorky

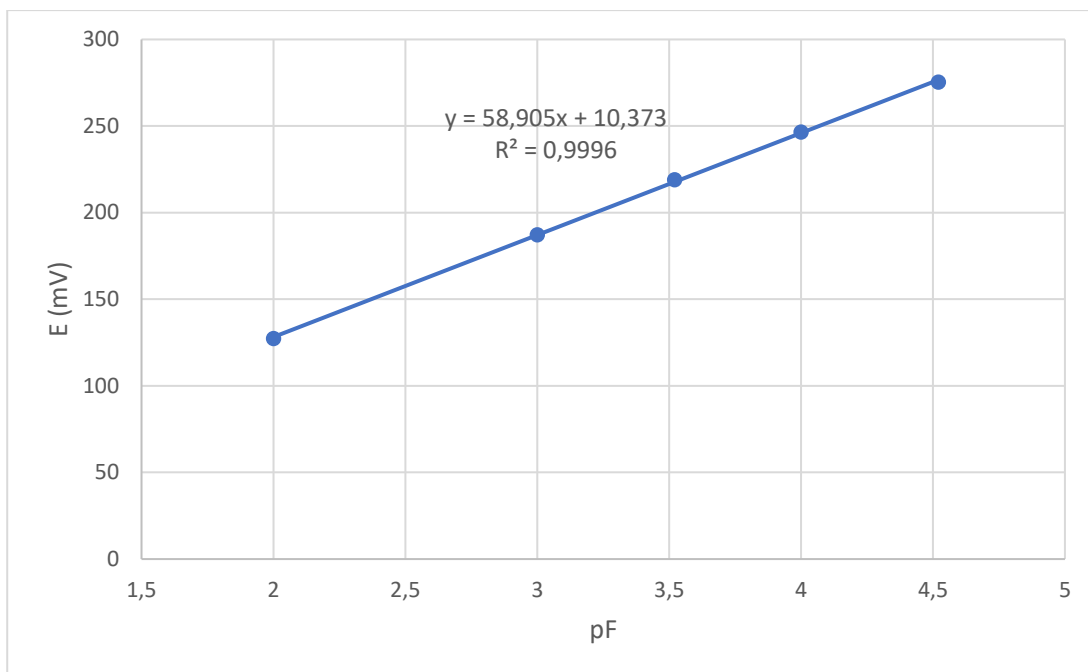
V šesti vzorcích přírodních minerálních vod (uvedené v kapitole 3.2) byly stanoveny halogenidové anionty pomocí dvou různých metod (kromě chloridů). U chloridových aniontů musela být vybrána další metoda (argentometrická titrace), z důvodu nemožnosti měření na vybrané metodě (průtoková coulometrie). Na závěr byly stanoveny chloridové anionty ve všech vzorcích ještě pomocí třetí metody, ale z časových důvodů toto nebylo možné u ostatních halogenidových aniontů.

4.2.1 Fluoridové anionty

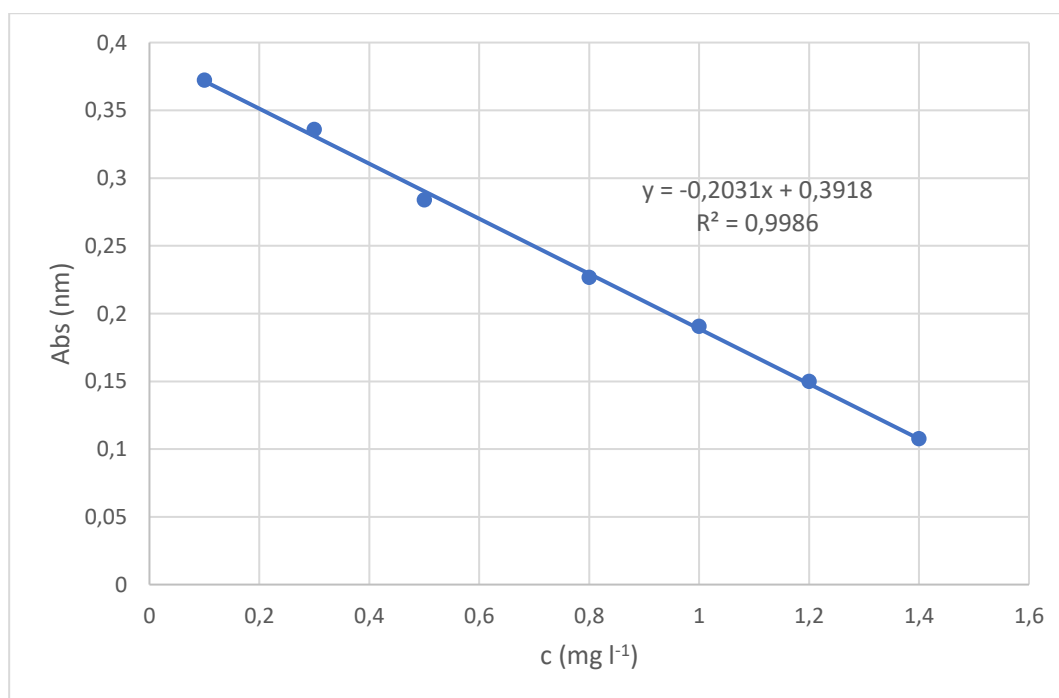
Koncentrace fluoridových aniontů byly stanoveny v reálných vzorcích pomocí kalibračních závislosti u metod ISE i UV-VIS spektrometrie uvedených v kapitolách 3.4.1 a 3.6.1 (graficky **Obr. 3, Obr. 4**). Po analýzách byly výsledky srovnány s hodnotami uvedenými v komplexní analýze přírodní minerální vody ze zdroje Nová VINCENTKA z roku 2017, v komplexní analýze přírodní minerální vody ze zdroje Cyril – Metoděj z roku 2017, v komplexní analýze přírodní minerální vody ze zdroje Svatopluk III z roku 2017, v komplexní analýze přírodní minerální vody ze zdroje Ottovka z roku 2020 a na obalech přírodní minerální vody Zaječická hořká a přírodní minerální vody Poděbradka. Stanovené koncentrace fluoridů v reálných vzorcích jsou uvedené v **Tab. X**.

Koncentrace stanovené ve Vincentce jsou z UV-VIS spektrometrie a ISE blízké a hodnota z UV-VIS spektrometrie je stejná jako hodnota z komplexní analýzy. V Zaječické hořké je koncentrace z UV-VIS spektrometrie blízká hodnotě z obalu. Hodnota z ISE se je výrazně nižší než hodnoty z UV-VIS spektrometrie a obalu. V Poděbradce jsou koncentrace z ISE a UV-VIS spektrometrie blízké, ale jsou o něco vyšší, než hodnota z obalu. Ve Svatoplukovi a Cyrilovi a Metodějovi jsou koncentrace v obou metodách blízké a hodnoty jsou také blízké hodnotám z komplexních analýz. V Ottovce jsou koncentrace v obou metodách blízké a hodnoty jsou téměř stejné jako hodnota z komplexní analýzy.

Výsledky z obou metod byly srovnané pomocí párového testu středních hodnot na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Střední hodnoty v párovém testu vyšly shodné, protože $|t_{stat}| (1,28) < t_{krit} (2,57)$.



Obr. 3: Kalibrační závislost fluoridů pro ISE



Obr. 4: Kalibrační závislost fluoridů pro UV-VIS spektrometrie

Tab. X Koncentrace fluoridů ve vzorcích

c_{F^-} ve vzorcích (mg l^{-1})	Metoda	
	ISE	UV-VIS
Vincentka	2,72	3,00
Zaječická hořká	0,99	4,36
Poděbradka	1,70	1,89
Svatopluk	5,20	5,34
Cyril a Metoděj	4,30	4,47
Ottovka	0,43	0,43

4.2.2 Chloridové anionty

Koncentrace chloridových aniontů byly stanoveny v reálných vzorcích pomocí kalibračních závislostí u metod ISE, ICP-MS a průtokové coulometrie uvedených v kapitolách 3.4.1, 3.5.1 a 3.8.1 (graficky **Obr. 5**, **Obr. 6** a **Obr. 7**). U argentometrické titrace (modelová titrace **Obr. 8**) byly koncentrace stanoveny z objemu činidla, koncentrace titračního činidla a objemu vzorku (rovnice 20). Po analýzách byly výsledky srovnány s hodnotami uvedenými v komplexních analýzách, které jsou uvedené u fluoridových aniontů kromě kontrolní analýzy přírodní minerální vody ze zdroje Ottovka z roku 2021. Stanovené koncentrace chloridů v reálných vzorcích jsou uvedené v **Tab. XI**.

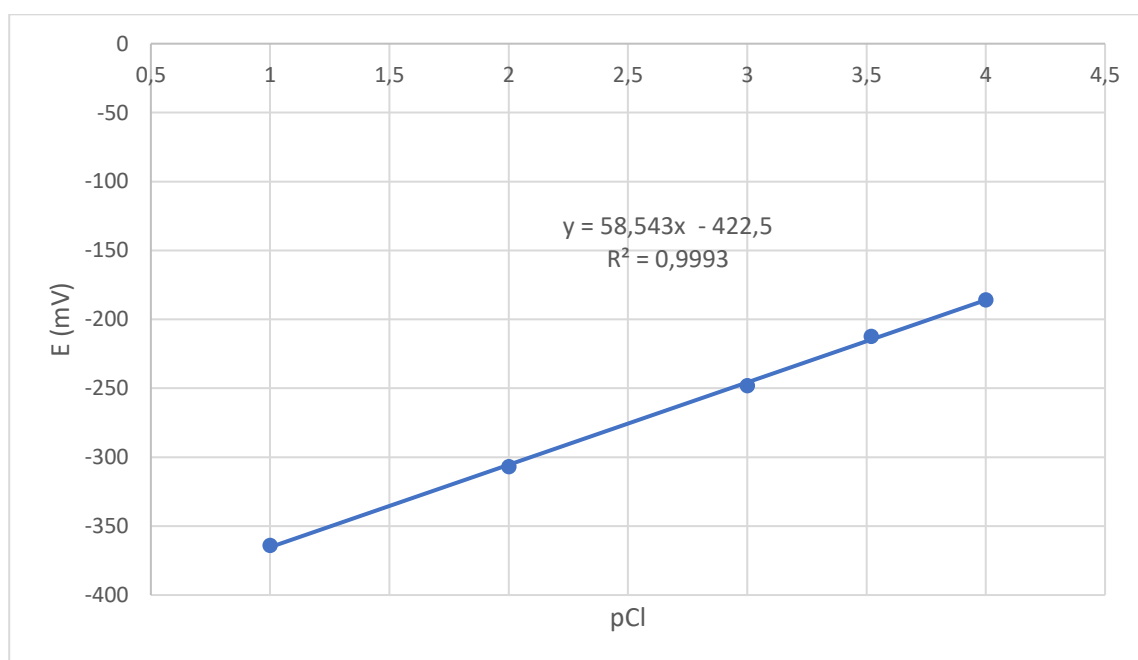
$$c_{\text{Cl}^-} = \frac{c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_x}{V_{vz}} \quad (20)$$

kde V_x je objem titračního činidla, c_{AgNO_3} je koncentrace titračního činidla a V_{vz} je objem vzorku použitý na titraci

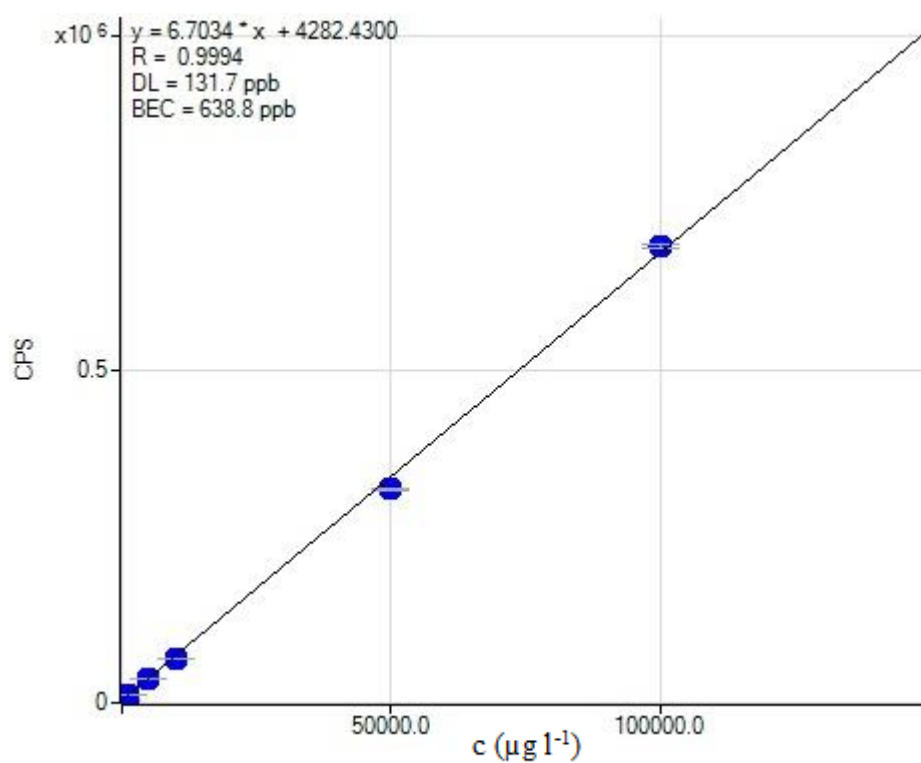
Koncentrace ve Vincentce jsou z ISE a argentometrie téměř stejné, ale hodnoty se liší zhruba o 150 mg l^{-1} od hodnoty z komplexní analýzy. U průtokové coulometrie je hodnota o něco nižší. U ICP-MS je hodnota výrazně vyšší z důvodu použití jiné šarže (pozdější) než u předešlých metod. Tato šarže měla vyšší koncentraci solí. V Zaječické hořké jsou koncentrace ze všech metod blízké a hodnota z argentometrie je nejbližší hodnotě z obalu. V Poděbradce jsou koncentrace ze všech metod blízké a hodnota z ISE je

nejblíže hodnotě z obalu. Ve Svatoplukovi jsou koncentrace ze všech metod blízké a hodnota z ISE je téměř stejná jako hodnota z komplexní analýzy. V Cyrilovi a Metodějovi jsou koncentrace ze všech metod blízké, ale jsou zhruba o 100 mg l^{-1} nižší než hodnota z komplexní analýzy. V Ottovce jsou koncentrace z ICP-MS a ISE podobné a hodnota z ISE je nejblíže hodnotě z komplexní analýzy, v argentometrii je hodnota o něco nižší. U metody ICP-MS byly všechny koncentrace vztaženy na interní standard ^{45}Sc pro potlačení nespektrálních interferencí a ke stanovení byl vybrán izotop ^{35}Cl s kolizní celou (potlačení spektrálních interferencí), protože se jedná o izotop s nejvyšším přírodním zastoupením (75 %).

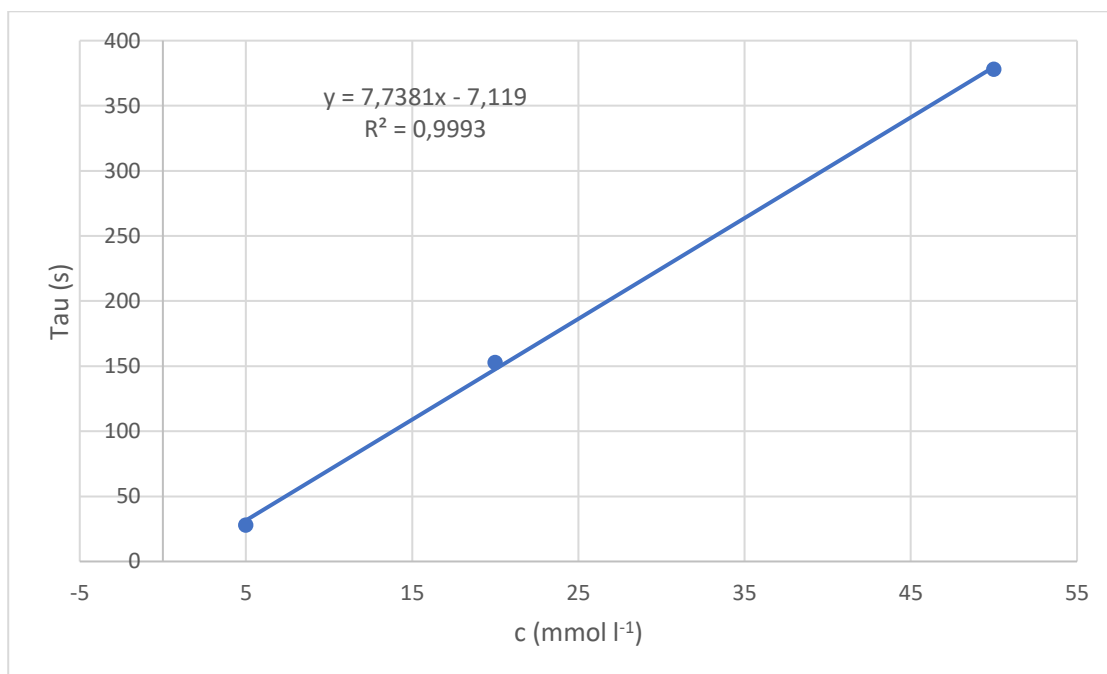
Výsledky z ISE, argentometrie a ICP-MS byly srovnané pomocí dvoufaktorové analýzy rozptylu (ANOVA) na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Střední hodnoty v ANOVA (první faktor) vyšly stejné, protože $|F| (1,94) < F_{\text{krit}} (4,10)$. Druhý faktor sledující rozdíl mezi jednotlivými vzorky byl shledán významným, $|F| (75,61) > F_{\text{krit}} (3,33)$.



Obr. 5: Kalibrační závislost chloridů pro ISE



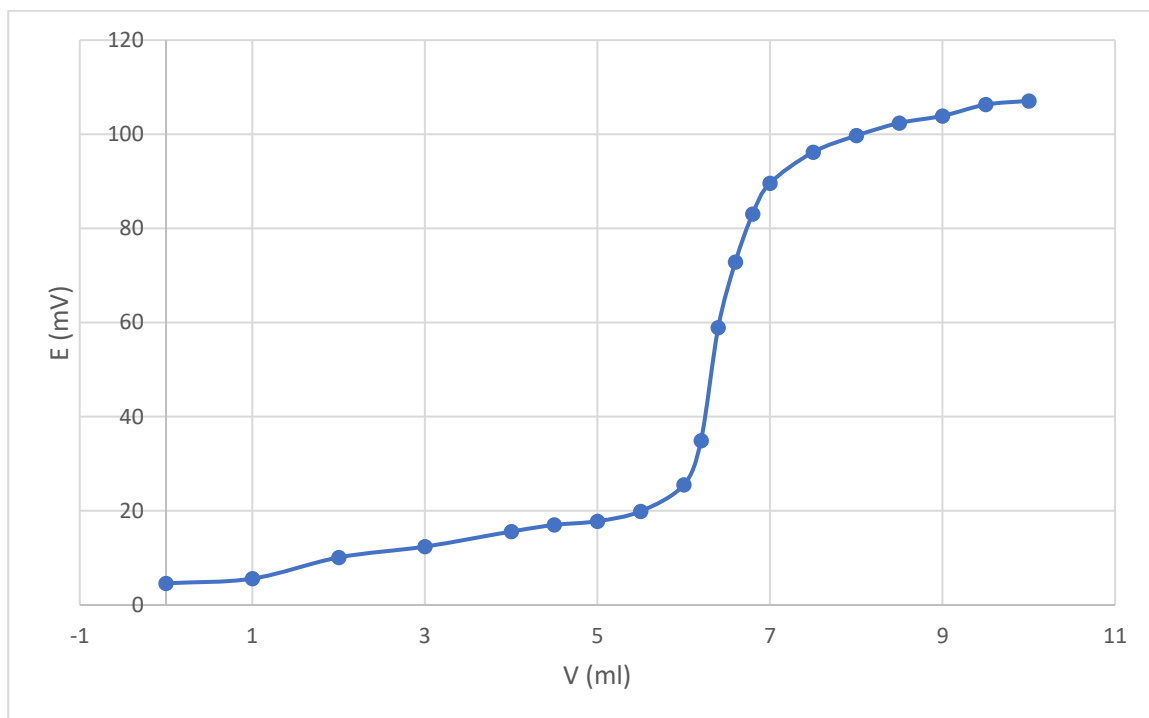
Obr. 6: Kalibrační závislost chloridů pro ICP-MS



Obr. 7 Kalibrační závislost chloridů pro průtokovou coulometrie

Tab. XI Koncentrace chloridů ve vzorcích

c_{Cl^-} ve vzorcích (mg l ⁻¹)	Metoda			
	ISE	argentometrie	ICP-MS	průtoková coulo.
Vincentka	1544,57	1558,60	2006,25	1474,96
Zaječická hořká	358,52	345,65	365,07	342,51
Poděbradka	390,15	361,53	415,73	–
Svatopluk	496,91	491,06	515,84	–
Cyril a Metoděj	338,64	341,50	320,33	–
Ottovka	992,35	831,09	1016,55	–

**Obr. 8:** Modelová titrační křivka (CRM moči Seronorm™)

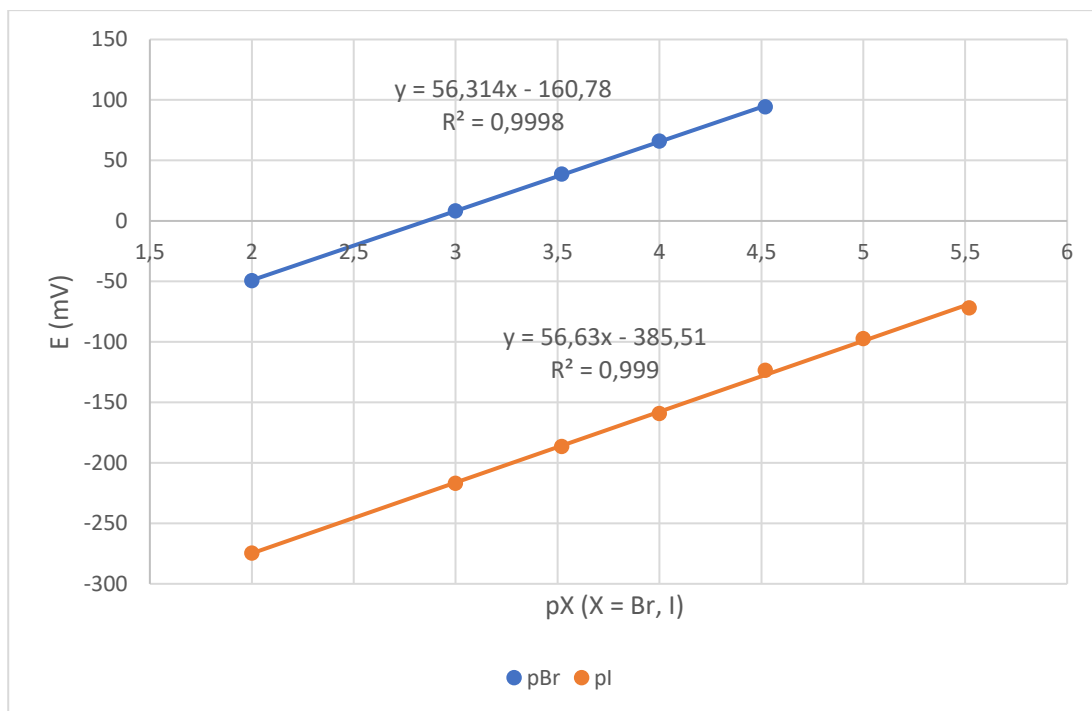
4.2.3 Bromidové a jodidové anionty

Koncentrace bromidových a jodidových aniontů byly stanoveny v reálných vzorcích pomocí kalibračních závislostí u metod ISE i ICP-MS uvedených v kapitolách 3.4.1 a 3.5.1 (graficky **Obr. 9**, **Obr. 10**, **Obr. 11**). Po analýzách byly výsledky srovnány

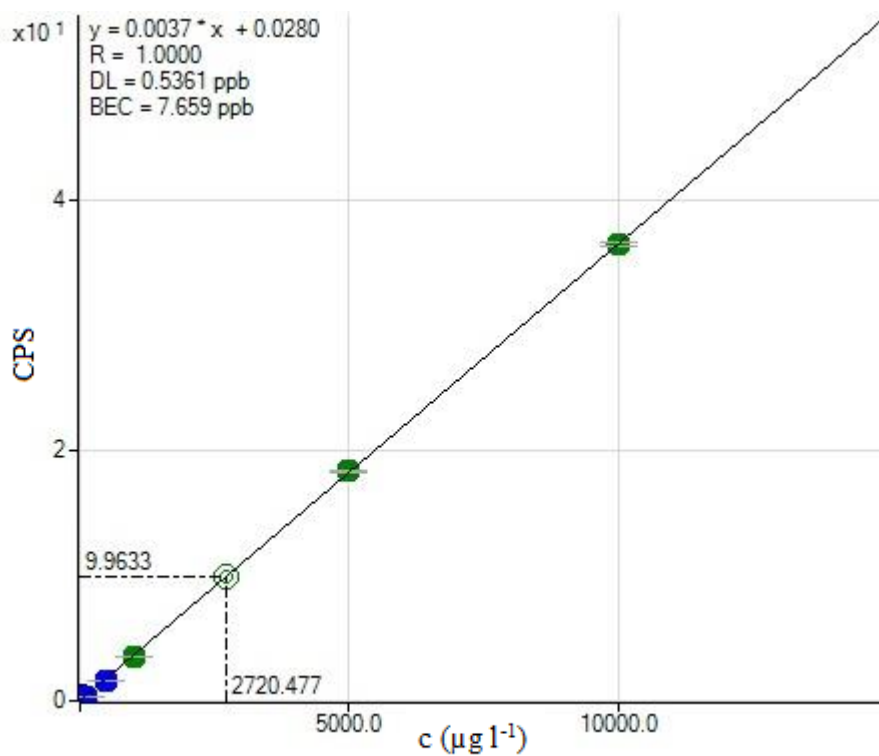
s hodnotami uvedenými v komplexních analýzách, které jsou uvedené u fluoridových aniontů kromě kontrolní analýzy přírodní minerální vody ze zdroje Ottovka z roku 2021 pro bromidy a Poděbradky, u které nejsou hodnoty pro bromidy a jodidy uvedené na obale. Stanovené koncentrace bromidů a jodidů v reálných vzorcích jsou uvedené v **Tab. XII**.

Koncentrace bromidů a jodidů ve Vincentce jsou z ICP-MS o něco nižší než hodnoty z ISE a hodnoty z ISE jsou téměř stejné jako hodnoty z komplexní analýzy. V Zaječické hořké jsou stanovené koncentrace jodidů z ICP-MS a ISE blízké a hodnoty jsou téměř stejné jako hodnota z obalu. U bromidů jsou koncentrace v Zaječické hořké, Cyrilovi a Metodějovi a Svatoplukovi z ISE nižší, než je hodnota LOQ, takže je nelze stanovit. Z ICP-MS je koncentrace v Zaječické hořké blízka hodnotě z obalu, v Cyrilovi a Metodějovi a Svatoplukovi jsou koncentrace o něco nižší než hodnoty z komplexních analýz. U jodidů jsou koncentrace ve Svatoplukovi v obou metodách blízké a hodnoty jsou téměř stejné jako hodnota z komplexní analýzy. V Cyrilovi a Metodějovi je koncentrace jodidů z ISE nižší, než je hodnota LOQ, takže ji nelze stanovit a koncentrace z ICP-MS je téměř stejná jako hodnota z komplexní analýzy. V Poděbradce jsou koncentrace bromidů z ISE o něco nižší než z ICP-MS a u jodidů je koncentrace z ISE nižší, než je hodnota LOQ, takže ji nelze stanovit. V Ottovce jsou koncentrace bromidů i jodidů v obou metodách blízké a hodnoty z ICP-MS jsou bližší hodnotám z komplexní analýzy. U metody ICP-MS byly všechny koncentrace u obou halogenidů vztaženy na interního standard ^{89}Y pro potlačení nespektrálních interferencí. Na stanovení byly vybrány izotopy ^{79}Br a ^{127}I a analýza byla provedena v módu bez použití kolizní cely.

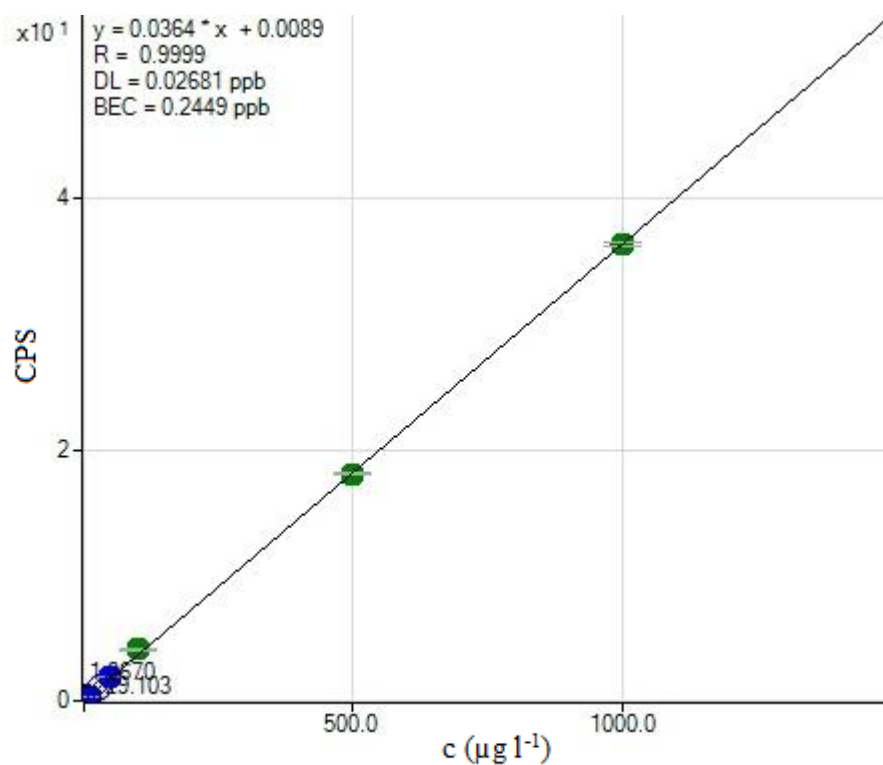
Výsledky z obou metod pro oba anionty byly srovnané pomocí párového testu středních hodnot na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Střední hodnoty v párovém testu vyšly pro oba anionty shodné, protože $|t_{\text{stat}}| (0,04) < t_{\text{krit}} (4,30)$ pro bromidy a $|t_{\text{stat}}| (0,95) < t_{\text{krit}} (3,18)$ pro jodidy.



Obr. 9: Kalibrační závislost bromidů a jodidů pro ISE



Obr. 10: Kalibrační závislost bromidů pro ICP-MS



Obr. 11: Kalibrační závislost jodidů pro ICP-MS

Tab. XII Koncentrace bromidů a jodidů ve vzorcích

Anionty	Bromidy		Jodidy	
CBr ⁻ a CI ⁻ ve vzorcích (mg l ⁻¹)	Metoda			
	ISE	ICP-MS	ISE	ICP-MS
Vincentka	7,08	6,78	6,68	7,04
Zaječická hořká	<LOQ	1,77	0,45	0,47
Poděbradka	2,83	3,23	<LOQ	0,18
Svatopluk	<LOQ	1,77	0,40	0,43
Cyril a Metoděj	<LOQ	1,39	<LOQ	0,28
Ottovka	4,14	4,06	2,94	2,88

4.3 Diskuze naměřených validačních parametrů

Naměřené LOD a LOQ ($0,11 \text{ mg l}^{-1}$; $0,36 \text{ mg l}^{-1}$) u F^- ISE jsou zhruba o dva řády vyšší, než uvádí literatura ($1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mg l}^{-1}$; $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mg l}^{-1}$). U komerčně dostupné F^- ISE, používané v této DP, byl vybrán užší kalibrační rozsah ($0,57\text{--}190 \text{ mg l}^{-1}$) než u ISE z literatury ($0,008\text{--}1900 \text{ mg l}^{-1}$) a hodnota RSD není v literatuře uvedené, pouze SD. U UV-VIS spektrometrie jsou experimentálně získané hodnoty LOD a LOQ téměř stejné ($0,08 \text{ mg l}^{-1}$; $0,03 \text{ mg l}^{-1}$) jako uvádí literatura ($0,1 \text{ mg l}^{-1}$; $0,03 \text{ mg l}^{-1}$), také byla ověřena linearita uvedená v literatuře ($0\text{--}1,4 \text{ mg l}^{-1}$) a vypočítané RSD (do 1 %) je lepší, než uvádí literatura (2,8 %). Stanovení fluoridů pomocí UV-VIS spektrometrie je méně časově náročné než pomocí ISE, 2,5 minuty na jeden vzorek u ISE a 1 minuta na jeden vzorek u UV-VIS spektrometrie. Obecně používaná IC ve srovnání s naměřenými výsledky poskytuje nižší LOD a LOQ než obě metody ($0,01 \text{ mg l}^{-1}$; $0,03 \text{ mg l}^{-1}$), užší kalibrační rozsah ($0\text{--}0,23 \text{ mg l}^{-1}$) než obě metody a horší RSD (8,7 %) než obě metody, také je časově náročnější (30 minut na jeden vzorek). [1, 40, 48, 74–75]

U Cl^- ISE a ICP-MS jsou spočítané LOD ($0,89 \text{ mg l}^{-1}$ a $0,12 \text{ mg l}^{-1}$) i LOQ ($2,97 \text{ mg l}^{-1}$ a $0,41 \text{ mg l}^{-1}$) vyšší, než uvádí literatura ($0,23$ a $7 \cdot 10^{-4} \text{ mg l}^{-1}$ LOD; $0,77$ a $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mg l}^{-1}$ LOQ). U argentometrie není LOD a LOQ v literatuře uvedené a u průtokové coulometrie se LOQ a LOD v podmínkách naší laboratoře nepodařilo změřit. U všech metod kromě průtokové coulometrie ($17,73\text{--}2127 \text{ mg l}^{-1}$) uvádějí v literatuře ($0,35\text{--}354,5 \text{ mg l}^{-1}$ pro ISE; $3,4\text{--}7,917 \text{ mg l}^{-1}$ pro ICP-MS a $73\text{--}2127 \text{ mg l}^{-1}$ pro průtokovou coulometrii) užší kalibrační rozsahy, než byly používané v této práci ($3,55\text{--}3545 \text{ mg l}^{-1}$ pro ISE; $1\text{--}100 \text{ mg l}^{-1}$ pro ICP-MS a $177\text{--}1772,50 \text{ mg l}^{-1}$ pro průtoková coulometrie). Preciznost vyšla u ICP-MS i průtokové coulometrie vyšší (4 % pro ICP-MS na koncentrační úrovni 300 mg l^{-1} a 4,5 % pro průtokovou coulometrii) než uvádí literatura (2 % pro ICP-MS na koncentrační úrovni $0,2 \text{ mg l}^{-1}$ a 1,5 a 0,6 % pro průtokovou coulometrii, pouze u argentometrie vyšla téměř stejná (2,3 % naměřená, 2,5 % z literatury). U ISE není RSD uvedené, pouze SD. Průtoková coulometrie a argentometrie jsou časově náročnější metody než ICP-MS a ISE, 25 minuty u průtokové coulometrie, 30 minut u argentometrie, 2,5 minuty u ISE a 3 minuty u ICP-MS na jeden vzorek. Obecně používaná IC ve srovnání s mými naměřenými výsledky poskytuje nižší LOD a LOQ ($0,2 \text{ mg l}^{-1}$; $0,67 \text{ mg l}^{-1}$) než všechny metody kromě ICP-MS, užší kalibrační rozsah ($0\text{--}112 \text{ mg l}^{-1}$) než všechny metody kromě ICP-MS a lepší RSD (1,6 %) než všechny

metody, také je časově náročnější než ICP-MS a ISE (6 minut na jeden vzorek). [53, 64, 66–67, 74]

U Br^- ISE jsou určené LOD i LOQ nižší ($0,65 \text{ mg l}^{-1}$; $2,18 \text{ mg l}^{-1}$) než uvádí literatura ($1,60 \text{ mg l}^{-1}$; $5,33 \text{ mg l}^{-1}$). U komerčně dostupné Br^- ISE, používané v této diplomové práci, byl vybrán užší kalibrační rozsah ($2,40\text{--}799 \text{ mg l}^{-1}$) než u ISE z literatury ($2,56\text{--}7900 \text{ mg l}^{-1}$) a RSD není v literatuře uvedené, pouze SD. U ICP-MS jsou naměřené LOD i LOQ ($6 \cdot 10^{-4} \text{ mg l}^{-1}$; $2 \cdot 10^{-3} \text{ mg l}^{-1}$) o něco vyšší, než uvádí literatura ($1,10 \cdot 10^{-4} \text{ mg l}^{-1}$; $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ mg l}^{-1}$). Uvedený kalibrační rozsah v literatuře ($0\text{--}0,11 \text{ mg l}^{-1}$) je užší než používaný v této práci ($0,01\text{--}10 \text{ mg l}^{-1}$). Preciznost vyšla nižší (2,3 %) než v literatuře (4 %). Časová náročnost metod je přibližně stejná, 3 minuty u ICP-MS a 2,5 minuty u ISE na jeden vzorek. Obecně používaná IC ve srovnání s naměřenými výsledky poskytuje nižší LOD a LOQ ($0,01 \text{ mg l}^{-1}$; $0,03 \text{ mg l}^{-1}$) než u ISE, naopak vyšší než u ICP-MS, užší kalibrační rozsah ($0\text{--}5 \text{ mg l}^{-1}$) než obě metody a horší RSD (5 %) než obě metody, také je časově náročnější (14 minut na jeden vzorek). [3, 68]

U I^- ISE jsou spočítané LOD a LOQ nižší ($0,11 \text{ mg l}^{-1}$; $0,37 \text{ mg l}^{-1}$) než uvádí literatura ($1,60 \text{ mg l}^{-1}$; $5,33 \text{ mg l}^{-1}$). U komerčně dostupné I^- ISE, používané v této diplomové práci, byl vybrán užší kalibrační rozsah ($0,38\text{--}1269 \text{ mg l}^{-1}$) než u ISE z literatury ($1,27\text{--}12690 \text{ mg l}^{-1}$) a RSD není v literatuře uvedené, pouze SD. U ICP-MS jsou naměřené LOD i LOQ ($1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mg l}^{-1}$; $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mg l}^{-1}$) o dva řády vyšší, než uvádí literatura ($1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mg l}^{-1}$; $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ mg l}^{-1}$). Uvedený kalibrační rozsah v literatuře ($0\text{--}0,11 \text{ mg l}^{-1}$) je užší než používaný v této práci ($0,01\text{--}10 \text{ mg l}^{-1}$). Preciznost vyšla nižší (3,5 % na koncentrační úrovni $0,5 \text{ mg l}^{-1}$) než v literatuře (10,2 % na koncentrační úrovni $0,007 \text{ mg l}^{-1}$). Časová náročnost metod je přibližně stejná, 3 minuty u ICP-MS a 2,5 minuty u ISE na jeden vzorek. Obecně používaná IC ve srovnání s naměřenými výsledky poskytuje nižší LOD a LOQ ($1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mg l}^{-1}$; $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mg l}^{-1}$) než u ISE a vyšší než u ICP-MS, užší kalibrační rozsah ($0\text{--}0,57 \text{ mg l}^{-1}$) než obě metody a horší RSD (5 %) než u ISE, také je časově náročnější (6 minut na jeden vzorek). [3, 69]

Nejistoty měření halogenidových aniontů jsou srovnávány pouze s údaji uvedenými v komplexních analýzách minerálních vod z akreditovaných českých laboratoří, protože v dostupné literatuře se nepodařilo tyto údaje nalézt. Rozšířené nejistoty jsou 10 % pro fluoridy a chloridy a 15 % pro bromidy a jodidy. Odhadnuté nejistoty měření v této práci vyšly pro fluoridy u ISE téměř stejná (10,8 %) a poloviční u UV-VIS spektrometrie (4,6 %) oproti komplexním analýzám, pro chloridy mírně vyšší

u obou metod (17,6 % a 19 %), pro bromidy nižší u obou metod (9,8 % a 5,7 %) a pro jodidy vyšly z ISE nižší nejistota (11,8 %) a z ICP-MS téměř stejná (16,4 %). U hodnot nejistot z komplexních analýz není známo, jaké instrumentální metody byly v laboratořích použity.

5 Závěr

Cílem diplomové práce bylo vyvinout a validovat či verifikovat měřicí postupy pro nejméně dvě analytické metody stanovení halogenidových aniontů v přírodních minerálních vodách. Fluoridové anionty byly stanovovány pomocí ISE a UV-VIS spektrometrie. Chloridové anionty byly stanovovány pomocí ISE, argentometrické titrace, částečně průtokovou coulometrii a ICP-MS. Bromidové a jodidové anionty byly stanovovány pomocí ICP-MS a ISE. Všechny měřicí postupy na vybraných instrumentálních metodách byly validovány nebo verifikovány na základě těchto charakteristik: linearita kalibrační křivky, mez detekce, mez stanovitelnosti, preciznost, pravdivost, selektivita (jen u některých) a nejistota měření. Ve srovnání s obecně používanou IC jsou u všech metod (kromě ICP-MS pro chloridy) širší kalibrační rozsahy, vyšší LOD a LOQ (kromě ICP-MS pro bromidy, jodidy i chloridy) a nižší RSD (kromě chloridů pro všechny metody).

Stanovené koncentrace fluoridů jsou ve všech přírodních minerálních vodách velmi blízké z obou metod (kromě Zaječické hořké u ISE), u chloridů jsou stanovené koncentrace ve všech přírodních minerálních vodách (kromě Vincentky) ze všech metod podobné a nejpresnější výsledky poskytovala argentometrie, u bromidů jsou přesnější stanovené koncentrace z ICP-MS ve všech přírodních minerálních vodách, z ISE jsou hodnoty ve třech minerálních vodách nižší než LOQ a ostatní jsou o něco vyšší než hodnoty z ICP-MS a u jodidů jsou stanovené koncentrace ve všech přírodních minerálních vodách velmi blízké z obou metod. Pomocí dvoufaktorové ANOVA pro chloridy a párových testů pro ostatní halogenidy byly otestovány výsledky ze všech metod (kromě průtokové coulometrie). Ve všech testech vyšly střední hodnoty shodné.

Na základě metrologických charakteristik jsou u fluoridů obě metody vhodné a dávají stejně spolehlivé výsledky. U chloridů poskytuje nejlepší výsledky časově náročná argentometrie, u ISE je spolehlivost výsledků negativně ovlivněna selektivitou díky interferencím bromidových a jodidových aniontů, u ICP-MS je nevýhodou zanášení systému díky vysokým koncentracím solí, proto by musel být přístroj často čištěn, aby byly výsledky uspokojivé. U bromidů jsou lepší výsledky z ICP-MS než z ISE a u jodidů je to opačně než u bromidů, protože měření z ICP-MS jsou ovlivňována tvorbou těkavých sloučenin, které způsobují zvyšování odezvy. Vliv těkavých sloučenin může být potlačen snížením kalibračního rozsahu (zhruba do $20 \mu\text{g l}^{-1}$), což je příliš nízká koncentrace

a naprosto nevyhovující u vysokých koncentrací jodidů v přírodních minerálních vodách, nebo se musí, přístroj déle promývat mezi jednotlivými vzorky, čímž se ovšem výrazně prodlužuje délka analýzy. Tento problém by vyžadoval detailnější výzkum pro přesnější objasnění a efektivnější eliminaci.

6 Použitá literatura

1. R. B. Baird, A. D. Eaton, E. W. Rice, editors, Standard methods for the examination of water and wastewater. 23th ed., American Water Works Association, Washington DC 2017.
2. W. J. Williams, Handbook of Anion Determination, Butterworth-Heinemann, Londýn 1979.
3. L. Xu, Ch. Luo, H. Ling, Y. Tang, H. Wen, Determination of low bromine (Br) and iodine (I) in water with low-to high-salinity content using ICP-MS, Int. J. Mass Spectrom. 432 (2018) 52–58.
4. J. Kameníček, Z. Šindelář, R. Pastorek, F. Kašpárek, Anorganická chemie, 4. vyd., Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc 2009.
5. P. Pitter, Hydrochemie 5., aktualiz. vyd., Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2015.
6. M. Böhmová, Mikrobiologie balených minerálních vod, bakalářská práce, Mendelova univerzita, Brno 2016.
7. D. Havlín Nováková, MINERÁLNÍ VODY ČESKÉ REPUBLIKY
https://is.muni.cz/el/1431/podzim2008/G9981/um/Mineralni_vody_v_CR.pdf,
staženo 14. června 2021.
8. Zákon č. 164/2001 Sb. ze dne 13. dubna 2001 o přírodních léčivých zdrojích, zdrojích přírodních minerálních vod, přírodních léčebných lázních a lázeňských místech a o změně některých souvisejících zákonů. (lázeňský zákon) In: Sbírka zákonů České republiky.
9. Vyhláška č. 423/2001 Sb. ze dne 1. ledna 2002 o zdrojích a lázních. In: Sbírka zákonů. 6. 12. 2001, částka 159.
10. Vyhláška č. 275/2004 Sb. ze dne 28. dubna 2004 o požadavcích na jakost a zdravotní nezávadnost balených vod a způsobu jejich úpravy In: Sbírka zákonů. 30. 4. 2004, částka 88.
11. <http://www.szu.cz/tema/zivotni-prostredi/rady-spotrebitelum-balenych-vod>,
staženo 14. června 2021.
12. C. Ferrier, Bottled water: understanding a social phenomenon, AMBIO. 30 (2001) 118–119.

13. M. Diduch, Ž. Polkowska, J. Namieśnik, Chemical quality of bottled waters: a review, J. Food Sci. 76 (2011) R178–R196.
14. <https://www.lazneluhacovice.cz/24867-o-laznich>, staženo 15. června 2021.
15. <https://luhacovice.cz/mineralni-prameny/vincentka/#>, staženo 15. června 2021.
16. <https://www.vincentka.cz/historie/>, staženo 15. června 2021.
17. <https://www.vincentka.cz/o-vincentce/>, staženo 6. listopadu 2021.
18. <https://luhacovice.cz/mineralni-prameny/ottovka/>, staženo 15. června 2021.
19. <https://www.lazneluhacovice.cz/24871-prirodni-lecive-prameny>, staženo 15. června 2021.
20. A. Jančář, Luhačovice, průvodce městem, lázněmi a blízkým okolím, Městský dům kultury Elektra, Luhačovice 2009.
21. E. Masaříková, Minerální složení pramenů v lázních Skalka, bakalářská práce, Univerzita Palackého, Olomouc 2019.
22. <https://www.lazneskalka.cz/historie-lazni-skalka/>, staženo 16. června 2021.
23. <https://www.lazneskalka.cz/lecive-prameny/>, staženo 16. června 2021.
24. <https://www.lazne-podebrady.cz/o-laznich>, staženo 16. června 2021.
25. S. Burachovič, S. Wieser, Encyklopedie lázní a léčivých pramenů v Čechách, na Moravě a ve Slezsku, Libri, Praha 2001.
26. <https://www.podebradka.cz>, staženo 16. června 2021.
27. <https://www.lazneteplice.cz/stays/rok-1154-zacina-se-cilene-lecit-diky-ceske-kralovne-judite>, staženo 17. června 2021.
28. <https://www.lazneteplice.cz/co-lecime>, staženo 17. června 2021.
29. <https://zajecicka.cz/historie/>, staženo 17. června 2021.
30. <https://zajecicka.cz/uziti/>, staženo 17. června 2021.
31. F. A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganická chemie, Academia, Praha 1973.
32. V. Červený, E. Klokočnicková, S. Kříženecká, D. Milde, A. Nižnanská, Z. Plzák, M. Suchánek, J. Vilímc, KVALIMETRIE 23, Eurachem-ČR, z.s., Ústí nad Labem 2018.
33. S. L. R. Ellison, V. J. Barwick, T. J. Duguid Farrant, Practical Statistics for the Analytical Scientist A Bench Guide 2nd Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2009.

34. R. P. Buck, E. Lindner, Recommendations for nomenclature of ionselective electrodes (IUPAC Recommendations 1994), *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 2527-2536.
35. J. Ripp, ed., Analytical detection limit guidance & Laboratory Guide for Determining Method Detection Limits, Wisconsin Department of Natural Resources, Laboratory Certification Program 1996.
36. V. J. Barwick, S. L. R. Ellison, VAM Project 3.2.1 Development and Harmonization of Measurement Uncertainty Principles, Part (d): Protocol for uncertainty evaluation from validation data, LGC (Teddington) Limited, Londýn 2000.
37. J. Barek, F. Opekar, K. Štulík, *Elektroanalytická chemie*, Karolinum, Praha 2005.
38. P. Klouda, *Moderní analytické metody druhé vydání*, Pavel Klouda, Ostrava 2003
39. K. N. Mikhelson, *Ion-Selective Electrodes*, Springer, Berlín 2013.
40. J. Radić, M. Bralić, M. Kolar, B. Genorio, A. Prkić, I. Mitar, Development of the New Fluoride Ion-Selective Electrode Modified with Fe₃O₄ Nanoparticles, *Molecules*. 25 (2020) 5213.
41. K. Siwiec, Ł. Górski. The application of germanium (IV)-porphyrins as fluoride-selective ionophores for polymeric membrane electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 833 (2019) 498-504.
42. H. H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*, Springer-Verlag, Berlin 1992.
43. I. Jančářová, L. Jančář, *Analytická chemie*, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, Brno 2003.
44. M. Malát, *Absorpční anorganická fotometrie*, Academia, Praha 1973.
45. A. Chebotarev, A. Demchuk, K. Bevziuk, D. Snigur, Mixed Ligand Complex of Lanthanum (III) and Alizarine-Complexone with Fluoride in Micellar Medium for Spectrophotometric Determination of Total Fluorine, *Chem. Chem. Technol.* 14 (2020) 1–6.
46. R. Sahin, K. Tapadia, A. Sharma, In situ Determination of Fluoride in Groundwater Using N-Octyl Acetamide with Iron (III)-Thiocyanate Complex, *J. Appl. Spectrosc.* 83 (2016) 437–441.
47. A. L. Hensley, J. E. Barney, Spectrophotometric determination of fluoride with thorium Chloranilate, *Anal. Chem.* 32 (1960) 828–831.

48. E. Bellack, P. J. Schouboe, Rapid photometric determination of fluoride in water. Use of sodium 2-(p-sulfophenylazo)-1, 8-dihydroxynaphthalene-3, 6-disulfonate-zirconium lake, *Anal. Chem.* 30 (1958) 2032–2034.
49. A. A. Mohammadi, M. Yousefi, A. H. Mahvi, Fluoride concentration level in rural area in Poldasht city and daily fluoride intake based on drinking water consumption with temperature, *Data in brief.* 13 (2017) 312–315.
50. K. Tsuchiya, T. Akatsuka, Y. Abe, S. Komaba, Design of all-solid-state chloride and nitrate ion-selective electrodes using anion insertion materials of electrodeposited poly (allylamine)-MnO₂ composite, *Electrochim. Acta.* 389 (2021) 138749.
51. K. Záruba a kol., *Analytická chemie 1. díl*, VŠCHT, Praha 2016.
52. D. Milde, J. Skopalová, *Cvičení z instrumentálních metod*, Katedra analytické chemie, 2015.
53. J. A. Ramsay, R. H. J. Brown, P. C. Croghan, Electrometric titration of chloride in small volumes, *J. Exp. Biol.* 32 (1955) 822–829.
54. V. Bačová, Stanovení kyseliny askorbové a fosforečnanů coulometricky, bakalářská práce, Masarykova univerzita, Brno 2010.
55. E. Beinrohr, *Prietokové elektroanalytické metody v praxi*, 2 THETA, Český Těšín 2013.
56. L. Kou, L. Rongning, Detection of bromide ions in water samples with a nanomolar detection limit using a potentiometric ion-selective electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.* 14 (2019) 1601–1609.
57. N. Kaur, J. Kaur, R. Badru, S. Kaushal, P. P. Singh, BGO/AlFu MOF core shell nano-composite based bromide ion-selective electrode, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 104375.
58. M. A. Homoda, M. A. AL-Ramadi, G. A. E. Mostafa, Cetylpyridinium-tetraiodomercurate PVC membrane sensor for determination of iodide in water samples and pharmaceutical preparation, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 1975–1986.
59. Z. H. Ibupoto, K. Khun, M. Willander, A selective iodide ion sensor electrode based on functionalized ZnO nanotubes, *Sensors.* 13 (2013) 1984–1997.
60. V. Otruba, ed., 8. kurz ICP-MS/OES 2015, *Spektroskopická společnost Jana Marka Marci*, Brno 2015.
61. R. Thomas, *Practical guide to ICP-MS*, CRC Press, Boca Raton 2007.

62. S. M. Nelms, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*, Blackwell Publishing, Oxford 2005.
63. M. Mihaljevič, L. Strnad, O. Šebek, Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii, *Chem. Listy*. 98 (2004) 123–130.
64. C. D. Quarles Jr., A. D. Toms, R. Smith Jr., P. Sullivan, D. Bass, J. Leone, Automated ICP-MS method to measure bromine, chlorine, and iodine species and total metals content in drinking water, *Talanta Open*. 1 (2020) 100002.
65. T. Pluháček, Možnosti analýzy klinických materiálů pomocí ICP-MS, diplomová práce, Univerzita Palackého, Olomouc 2013.
66. K. P. Xiao, P. Bühlmann S. Nishizawa, S. Amemiya, Y. Umezawa, A chloride ion-selective solvent polymeric membrane electrode based on a hydrogen bond forming ionophore, *Anal. Chem.* 69 (1997) 1038-1044.
67. Istran spol. s r.o., Aplikační list č. 72: Determination of chlorides in foods, Istran, Bratislava. istran. sk., staženo dne 20. června 2021.
68. M. Shamsipur, S. Rouhani, A. Mohajeri, M. R. Ganjali, P. Rashidi-Ranjbar, A bromide ion-selective polymeric membrane electrode based on a benzo-derivative xanthenium bromide salt, *Anal. Chim. Acta*. 418 (2000) 197-203.
69. A. Benvidi, M. T. Ghanbarzadeh, M. Mazloun-Ardakani, R. Vafazadeh, Iodide-selective polymeric membrane electrode based on copper (II) bis (N-2 bromophenylsalicylidenaminato) complex, *Chin. Chem. Lett.* 22 (2011) 1087-1090.
70. Ch. C. Rundle, A beginners guide to ion-selective electrode measurements, <http://www.nico2000.net>, staženo 17. října 2021.
71. B. King, Great Britain, and industry, National Measurement System Valid Analytical Measurement Programme, In-house method validation: a guide for chemical laboratories: prod. by LGC as a part of the DTI VAM Programme, LGC (Teddington), Londýn 2003.
72. W. J. Price, *Spectrochemical analysis by atomic absorption*, Heyden, Cambrige 1979.
73. G. Kanclířová, Stanovení jodu a fosforu ve vodách a potravinách metodou ICP-MS, diplomová práce, Univerzita Palackého, Olomouc 2004.
74. M. Neal, C. Neal, H. Wickham, S. Harman, Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate and sulphate by ion chromatography: comparisons of

- methodologies for rainfall, cloud water and river waters at the Plynlimon catchments of mid-Wales, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 11 (2007) 294–300.
75. M. A.G.T. van den Hoop, R. F.M.J. Cleven, J. J. van Staden, J. Neele, Analysis of fluoride in rain water comparison of capillary electrophoresis with ion chromatography and ion selective electrode potentiometry, *J. Chromatogr. A* 739 (1996) 241-248.

7 Seznam použitých zkratk

ANOVA	analýza rozptylu
CDTA	1,2-diaminocyklohexan-N,N,N',N'-tetraoctová kyselina
CE	kapilární elektroforéza
CRM	certifikovaný referenční materiál
ČR	Česká republika
EMS	elektromotorická síla
GC	plynová chromatografie
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
IC	iontová chromatografie
ICP	indukčně vázané plazma
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
IČ	infračervená spektrometrie
ISE	iontově selektivní elektroda
ITP	izotachoforéza
LOD	mez detekce
LOQ	mez stanovitelnosti
MLD	mez detekce metody
NMR	nukleární magnetická rezonance
SD	směrodatná odchylka
SPADNS	1,8-dihydroxy-2-(4-sulfofenylazo)naftalen-3,6 disulfonan trisodný
RSD	relativní směrodatná odchylka
TISAB	total ionic strength adjustment buffer
UV-VIS	ultrafialová a viditelná oblast

8 Přílohy

Příloha 1: Shrnutí výsledků studie preciznosti

Tab. 1 Koncentrace, SD a RSD fluoridů ve vzorcích a CRM

Vzorky	ISE			UV-VIS		
	c (mg l ⁻¹)	SD (mg l ⁻¹)	RSD (%)	c (mg l ⁻¹)	SD (mg l ⁻¹)	RSD (%)
Vincentka	2,72	0,05	1,91	3,44	0,001	0,19
Zaječická hořká	0,96	0,01	0,51	4,42	0,001	0,25
pitná voda	0,15	0,001	0,95	0,14	0,002	1,13
CRM moči Seronorm™	3,99	0,03	0,61	4,09	0,003	0,06
CRM aniontů	2,56	0,02	0,92	2,97	0,01	0,25

Tab. 2 Koncentrace, SD a RSD chloridů ve vzorcích a CRM

Vzorky	ISE			argentometrie		
	c (mg l ⁻¹)	SD (mg l ⁻¹)	RSD (%)	c (mg l ⁻¹)	SD (mg l ⁻¹)	RSD (%)
Vincentka	1544,57	35,32	2,29	1158,6	25,19	1,62
Zaječická hořká	353,09	4,64	1,31	345,65	3,29	0,95
pitná voda	16,46	0,74	4,47	25,63	0,56	2,29
CRM moči Seronorm™	4534,35	38,19	0,84	4521,17	5,68	0,13
CRM aniontů	53,58	0,72	1,34	54,02	0,54	1,01

Tab. 3 Koncentrace, SD a RSD chloridů ve vzorcích a CRM

Vzorky	průtoková coulo.			ICP-MS		
	c (mg l ⁻¹)	SD (mg l ⁻¹)	RSD (%)	c (mg l ⁻¹)	SD (mg l ⁻¹)	RSD (%)
Vincentka	1474,96	37,95	2,49	2006,25	133,62	6,66
Zaječická hořká	342,51	9,07	2,65	365,07	13,58	3,72
pitná voda	25,88	1,14	4,42	27,71	0,91	3,27
CRM moči Seronorm™	—	—	—	—	—	—
CRM aniontů	—	—	—	53,98	1,64	3,03

Tab. 4 Koncentrace, SD a RSD bromidů ve vzorcích a CRM

Vzorky	ISE			ICP-MS		
	c (mg l ⁻¹)	SD (mg l ⁻¹)	RSD (%)	c (mg l ⁻¹)	SD (mg l ⁻¹)	RSD (%)
Vincentka	7,08	0,11	1,48	10,1	0,11	1,06
Zaječická hořká	1,7	0,04	2,49	2,56	0,04	1,37
pitná voda	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,07	0,002	2,26
CRM moči Seronorm™	2,09	0,03	1,36	2,04	0,04	1,81

Tab. 5 Koncentrace, SD a RSD jodidů ve vzorcích a CRM

Vzorky	ISE			ICP-MS		
	c (mg l ⁻¹)	SD (mg l ⁻¹)	RSD (%)	c (mg l ⁻¹)	SD (mg l ⁻¹)	RSD (%)
Vincentka	5,75	0,07	1,17	7,04	0,1	1,47
Zaječická hořká	0,46	0,01	2,55	0,56	0,01	1,55
pitná voda	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,01	1,0 · 10 ⁻⁴	1,11
CRM moči Seronorm™	0,301	0,01	3,62	0,295	0,01	3,54

Příloha 2: Shrnutí výsledků studie pravdivosti**Tab. 6** Koncentrace a výtěžnosti fluoridů ve vzorcích s přidavkem a CRM

Vzorky	ISE			UV-VIS		
	c teoretická (mg l ⁻¹)	c naměřená (mg l ⁻¹)	Výtěžnost (%)	c teoretická (mg l ⁻¹)	c naměřená (mg l ⁻¹)	Výtěžnost (%)
CRM moči Seronorm™	4	3,99	99,65	4	4,09	102,28
CRM aniontů	2,52	2,56	101,59	2,52	2,97	117,98
Zaječická 1. přidavek	2	2,09	101,09	0,8	0,78	98,36
Zaječická 2. přidavek	–	–	–	1,3	1,27	97,78
pitná voda 1. přidavek	0,4	0,39	96,8	0,3	0,19	97,19
pitná voda 2. přidavek	1,1	1,08	98,9	0,5	0,51	101,76
Vincentka 1. přidavek	3,4	3,58	105,14	1,1	1,06	97,57
Vincentka 2. přidavek	57	55,04	95,5	1,4	1,33	94,81

Tab. 7 Koncentrace a výtěžnosti chloridů ve vzorcích s přidavkem a CRM

Vzorky	ISE			argentometrie		
	c teoretická (mg l ⁻¹)	c naměřená (mg l ⁻¹)	Výtěžnost (%)	c teoretická (mg l ⁻¹)	c naměřená (mg l ⁻¹)	Výtěžnost (%)
CRM moči Serorm™	4502,15	4534,35	100,71	4502,15	4521,17	100,43
CRM aniontů	54,9	53,58	97,6	54,9	54,02	98,4
Zaječická 1. přídavek	974,9	954,77	86,39	357	339,55	93,19
pitná voda 1. přídavek	26,6	28,01	108	–	–	–
pitná voda 2. přídavek	120	117,2	96,67	–	–	–
Vincentka 1. přídavek	2485	2481,47	96,29	622	652,71	105,27

Tab. 8 Koncentrace a výtěžnosti chloridů ve vzorcích s přidavkem a CRM

Vzorky	průtoková coulo.			ICP-MS		
	c teoretická (mg l ⁻¹)	c naměřená (mg l ⁻¹)	Výtěžnost (%)	c teoretická (mg l ⁻¹)	c naměřená (mg l ⁻¹)	Výtěžnost (%)
CRM aniontů	–	–	–	54,9	53,98	98,33
Zaječická 1. přídavek	1064	938,36	88,46	–	–	–
Zaječická 2. přídavek	1595	1436,02	88,13	–	–	–
pitná voda 1. přídavek	nedoměřeno	nedoměřeno	nedoměřeno	–	–	–
pitná voda 2. přídavek	567	589	102,48	–	–	–
Vincentka 1. přídavek	1595	1622,55	101,45	–	–	–

Tab. 9 Koncentrace a výtěžnosti bromidů ve vzorcích s přidavkem a CRM

Vzorky	ISE			ICP-MS		
	c teoretická (mg l ⁻¹)	c naměřená (mg l ⁻¹)	Výtěžnost (%)	c teoretická (mg l ⁻¹)	c naměřená (mg l ⁻¹)	Výtěžnost (%)
CRM moči Seronorm™	2	2,09	104,5	2	2,04	102,15
Zaječická 1. přídavek	3,8	3,67	93,68	0,35	0,35	99,18
Zaječická 2. přídavek	16	15,07	88,29	0,5	0,47	96,16
pitná voda 1. přídavek	1,2	1,02	85,55	0,5	0,56	103,29
pitná voda 2. přídavek	2	1,92	95,67	1	1,03	102,23
Vincentka 1. přídavek	15	14,23	90,09	1,3	1,27	97,91
Vincentka 2. přídavek	–	–	–	1,6	1,58	98,69

Tab. 10 Koncentrace a výtěžnosti jodidů ve vzorcích s přidavkem a CRM

Vzorky	ISE			ICP-MS		
	c teoretická (mg l ⁻¹)	c naměřená (mg l ⁻¹)	Výtěžnost (%)	c teoretická (mg l ⁻¹)	c naměřená (mg l ⁻¹)	Výtěžnost (%)
CRM moči Seronorm™	0,304	0,301	99,01	0,304	0,295	97,04
Zaječická 1. přídavek	0,95	0,93	99,72	0,15	0,14	98,68
Zaječická 2. přídavek	3,81	3,4	95,37	0,25	0,24	97,41
pitná voda 1. přídavek	0,6	0,7	107,23	0,5	0,46	91,3
pitná voda 2. přídavek	2,05	2,01	99,42	1	0,91	90,51
Vincentka 1. přídavek	8,9	7,9	85,62	0,9	0,93	104,44
Vincentka 2. přídavek	12,7	11,15	86,93	1,2	1,17	92,1