

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

**Analýza karbonylových sloučenin v životním prostředí**

Dagmar Dornáková

Bakalářská práce

2017

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Dagmar Dorňáková**  
Osobní číslo: **C14251**  
Studijní program: **B3912 Speciální chemicko-biologické obory**  
Studijní obor: **Zdravotní laborant**  
Název tématu: **Analýza karbonylových sloučenin v životním prostředí**  
Zadávající katedra: **Katedra biologických a biochemických věd**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte literární rešerši zabývající se extrakcí a analýzou karbonylových sloučenin v ovzduší.
2. V experimentální části proveďte stanovení karbonylových sloučenin v ovzduší s využitím pasivní dozimetrie s následnou analýzou na kapalinovém chromatografu.
3. Závěry kriticky zhodnoťte.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

**Podle pokynů vedoucího bakalářské práce.**

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Petra Bajerová, Ph.D.**


Katedra analytické chemie

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Tomáš Bajer, Ph.D.**


Katedra analytické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. listopadu 2016**

Termín odevzdání bakalářské práce: **7. července 2017**

  
prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.

  
prof. Ing. Alexander Čegan, CSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 30. 6. 2017

Dagmar Dorňáková

Ráda bych poděkovala své vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Petře Bajerové, Ph.D. za odborné vedení, ochotu, vstřícnost a cenné rady.

## **ANOTACE**

Teoretická část práce je zaměřena na karbonylové sloučeniny, jejich vlastnosti, vliv na zdraví a metody stanovení těchto sloučenin. Experimentální část je věnována odběru vzorků pomocí pasivní dozimetrie s využitím vzorkovače Radiello a následné analýze aldehydů pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Karbonylové sloučeniny, analýza, pasivní vzorkování, Radiello, HPLC

## **TITTLE**

Analysis of carbonyl compounds in environment

## **ANNOTATION**

The theoretical part is focused on carbonyl compounds, their properties and their influence on health. It deals with methods of determining these compounds. The experimental part is devoted to sampling by passive dosimetry using the Radiello sampler and subsequent analysis of aldehydes by high performance liquid chromatography.

## **KEYWORDS**

Carbonyl compounds, analysis, passive sampling

## OBSAH

SEZNAM ZKRATEK .....	9
SEZNAM ILUSTRACÍ .....	10
SEZNAM TABULEK .....	10
ÚVOD.....	12
1 TEORETICKÁ ČÁST .....	13
1.1 Karbonylové sloučeniny.....	13
1.1.1 Rozdělení .....	13
1.1.2 Názvosloví .....	13
1.1.3 Charakteristika .....	13
1.2 Aldehydy a ketony .....	13
1.2.1 Acetaldehyd .....	13
1.2.2 Aceton.....	13
1.2.3 Akrolein .....	14
1.2.4 Benzaldehyd.....	14
1.2.5 Butyraldehyd.....	14
1.2.6 Formaldehyd .....	14
1.2.7 Propionaldehyd .....	16
1.3 Analýza ovzduší .....	16
1.3.1 Odběr vzorků z ovzduší .....	17
1.3.2 Vzorkování emisí.....	17
1.3.3 Vzorkování imisí.....	17
1.3.3.1 Radiello.....	19
1.3.3.2 Lipofilní vzorkovač pro vzduch .....	20
1.4 Metody stanovení.....	21
1.4.1 PŘÍMÉ METODY .....	21
1.4.1.1 Diferenční absorpční spektrofotometrie .....	21

1.4.1.2	Infračervená spektroskopie s využitím Fourierovy transformace .....	21
1.4.1.3	Laserem indukovaná fluorescenční spektroskopie .....	22
1.4.1.4	Absorpční spektroskopie s laditelným diodovým laserem .....	22
1.4.1.5	Stanovení pomocí enzymu formiát dehydrogenasa.....	22
1.4.2	NEPŘÍMÉ METODY .....	22
1.4.2.1	Spektrofotometrické metody .....	22
1.4.2.2	Fluorimetrické metody .....	23
1.4.2.3	Chemiluminiscenční metody .....	24
1.4.2.4	Chromatografické metody .....	24
1.4.2.5	Kapilární elektroforéza .....	27
1.4.2.6	Senzory .....	27
1.4.2.7	Laserová detekce .....	28
1.4.2.8	Fotoakustická detekce .....	28
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	29
2.1	Chemikálie .....	29
2.2	Příprava kalibračních roztoků .....	29
2.3	Odběr vzorků.....	29
2.4	Příprava vzorků .....	31
2.5	Analýza pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie .....	31
2.6	Analýza standardů a vzorků .....	32
3	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	33
3.1	Množství látek ve vzorcích .....	34
3.2	Meteorologické podmínky .....	35
3.3	Výpočet koncentrací.....	39
4	ZÁVĚR .....	45
5	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	46



## **SEZNAM ZKRATEK**

DNPH – 2,4-dinitrofenylhydrazin

DOAS – diferenční absorpční spektrometrie

FTIR – infračervená spektrometrie s využitím Fourierovy transformace

GC/MS – plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií

HPLC/UV – vysokoúčinná kapalinová chromatografie s UV detekcí

LIFS – laserem indukovaná fluorescenční spektroskopie

LOD – limit detekce

LOQ – limit kvantifikace

MBTH – 3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazolon-2-hydrazon

NAD – nikotinamidadenin dinukleotid

TDLAS – absorpční spektroskopie s laditelným diodovým laserem

## SEZNAM ILUSTRACÍ

Obrázek 1 Radiální difúze .....	19
Obrázek 2 Sorpční patrona .....	19
Obrázek 3 Nosná deska.....	19
Obrázek 4 Difúzní tělesa.....	20
Obrázek 6 Mapa míst odběru (MO).....	30
Obrázek 7 Ochranný box pro vzorkovač .....	31
Obrázek 8 Závislost množství acetonitrilu v mobilní fázi na čase .....	32
Obrázek 9 Chromatogram základního standardního roztoku [ $30 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ].....	33
Obrázek 10 Graf meteorologických podmínek (etapa 1).....	36
Obrázek 11 Histogram - směr větru (etapa 1).....	36
Obrázek 12 Graf meteorologických podmínek (etapa 2).....	37
Obrázek 13 Histogram - směr větru (etapa 2).....	37
Obrázek 14 Graf meteorologických podmínek (etapa 3).....	38
Obrázek 15 Histogram - směr větru (etapa 3).....	38

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Koncentrace standardů.....	29
Tabulka 2 Místa odběru .....	30
Tabulka 3 Retenční časy standardů 2,4-dinitrofenyl hydrazonů a rovnice kalibrační závislosti .....	33
Tabulka 4 Etapa 1: zachycené množství látek ve vzorcích .....	34
Tabulka 5 Etapa 2: zachycené množství látek ve vzorcích .....	34
Tabulka 6 Etapa 3: zachycené množství látek ve vzorcích .....	35
Tabulka 7 Etapa 1: průměrné, maximální a minimální hodnoty získané z meteostanice.....	35
Tabulka 8 Etapa 2: průměrné, maximální a minimální hodnoty získané z meteostanice.....	37
Tabulka 9 Etapa 3: průměrné, maximální a minimální hodnoty získané z meteostanice.....	38
Tabulka 10 Etapa 1 - odběrové místo č. 1 .....	40
Tabulka 11 Etapa 1 - odběrové místo č. 2 .....	40
Tabulka 12 Etapa 1 - odběrové místo č. 3 .....	41
Tabulka 13 Etapa 2 - odběrové místo č. 1 .....	41
Tabulka 14 Etapa 2 - odběrové místo č. 2 .....	42
Tabulka 15 Etapa 2 - odběrové místo č. 3 .....	42

Tabulka 16 Etapa 3 - odběrové místo č. 1 .....	43
Tabulka 17 Etapa 3 - odběrové místo č. 2 .....	43
Tabulka 18 Etapa 3 - odběrové místo č. 3 .....	44

## ÚVOD

V dnešní době je kladen čím dál větší důraz na kvalitu životního prostředí. Díky činnostem člověka je denně do ovzduší uvolňováno velké množství škodlivých látek. Ty mají negativní vliv na lidské zdraví i celý ekosystém. Proto je nutné provádět pravidelné kontroly emisí.

Mezi látky znečišťující životní prostředí patří i karbonylové sloučeniny. V teoretické části této práce je uvedena základní charakteristika těchto látek. Jejich nejběžnějším zástupcem je formaldehyd, který je klasifikován jako karcinogen. Vyskytuje se téměř všude. Najdeme ho i v lidském organismu a v přírodě. Největším zdrojem jsou však emise. I přes jeho nepříznivé účinky na zdraví jedince našel široké uplatnění například při výrobě močovinoformaldehydových pryskyřic, dále při výrobě papíru a dalších. Jeho vodný roztok se používá k uchování biologického materiálu.

Pro analýzu karbonylových sloučenin se využívá mnoho metod. V této práci jsou vybrané metody rozděleny na přímé a nepřímé. Přímé metody umožňují stanovení aldehydů a ketonů v reálném čase. Do této skupiny patří například různé spektroskopické principy. Naopak metody nepřímé využívají záchyt formaldehydu a jeho následnou úpravu pro vlastní analýzu. Z těchto metod jsou nejvíce rozšířené chromatografické analýzy. Aby bylo možné analyzovat zmiňované látky, je potřeba nejprve vzorky odebrat pomocí vzorkovačů. Dělí se na aktivní a pasivní. Rozdíl spočívá v principu sběru analytu. K aktivnímu vzorkování jsou za potřebí různé mechanismy, závislé na napájení. Pasivní odběr vzorků využívá prostou difúzi molekul sloučenin. Jedním z využívaných pasivních vzorkovačů je vzorkovač Radiello. Díky radiální geometrii je účinnější než axiální vzorkovače. Má všestranné použití a manipulace s ním je nenáročná.

Teoretická část je zaměřena na analýzu emisí v okolí firmy Saint-Gobain Construction Products CZ a.s., která sídlí v Častolovicích (Pardubický kraj). Firma vyrábí tepelné izolace. Obyvatelé obce si často stěžují na vypouštění škodlivých látek do ovzduší. Proto jsou prováděny pravidelné kontroly. Ve spolupráci s firmou byly vzorky odebrány pomocí pasivního vzorkovače Radiello, který byl umístěn na 3 místech, ve 3týdenních etapách. Po úpravě byly vzorky analyzovány na kapalinovém chromatogramu s UV detekcí a následně kvantifikovány při vlnové délce 360 nm.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Karbonylové sloučeniny

### 1.1.1 Rozdělení

Karbonylové sloučeniny patří k oxosloučeninám. Kyslík je v řetězci vázán dvojnou vazbou a podle její pozice dělíme karbonylové sloučeniny na aldehydy a ketony [1].

### 1.1.2 Názvosloví

Pokud je uhlík patřící do karbonylové skupiny součástí hlavního řetězce, použije se k názvu řetězce koncovka *-al*. Pokud tomu tak není, připojuje se k názvu řetězce koncovka *-karbaldehyd*. Jestliže není karbonylová skupina skupinou hlavní, používá se předpona *-oxo*. Toto pravidlo platí pro aldehydy. U ketonů se název tvoří příponou *-on* nebo spojením názvu alkylu s koncovkou *-keton* [1].

### 1.1.3 Charakteristika

Karbonylové sloučeniny se vyskytují v kapalném nebo tuhém stavu. Výjimkou je formaldehyd, který je plynný. Tyto sloučeniny se vyznačují těkavostí a také charakteristickým zápachem. Vzhledem k tomu, že je karbonylová vazba polární, jsou rozpustné ve vodě. Molekula, ve které je přítomna karbonylová skupina vykazuje záporný indukční efekt. Aldehydy jsou oproti ketonům reaktivnější, což je způsobeno pozicí dvojně vazby kyslíku. Větší parciální (kladný) náboj se nachází na uhlíku u aldehydů. Díky nízké polaritě vazby, nejsou schopny uvolňovat kationt vodíku. Aldehydy přítomné v atmosféře pochází z přirozených a antropogenních zdrojů [1,2,3].

## 1.2 Aldehydy a ketony

### 1.2.1 Acetaldehyd

Acetaldehyd (ethanal) má sumární vzorec  $C_2H_4O$ . Jeho bod tání je  $-123,4\text{ }^\circ\text{C}$  a bod varu  $20,8\text{ }^\circ\text{C}$ . Je to hořlavá kapalina s molekulovou hmotností  $44,05\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Používá se při výrobě kyseliny octové [3,4].

### 1.2.2 Aceton

Aceton (2-propanon, dimethylketon) má sumární vzorec  $C_3H_6O$ . Používá se jako běžné rozpouštědlo v organických syntézách a jako odstraňovač laků. Je to bezbarvá kapalina

s charakteristickým zápachem a sladkou chutí. Molekulová hmotnost je  $58,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Bod varu je  $56,2 \text{ }^\circ\text{C}$  a bod tání  $-95,3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Snadno se mísí s vodou a je vysoce hořlavý [3,4].

### 1.2.3 Akrolein

Akrolein (2-propenal, akraldehyd, vinylaldehyd) má sumární vzorec  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ . Jeho molekulová hmotnost je  $56,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Používá se ke kontrole vodních plevelů, řas a při koželužství. Je to bezbarvá a těkavá kapalina. Bod varu je  $52,4 \text{ }^\circ\text{C}$  a bod tání  $-87,7 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ve vodě je rozpustný [3,4].

### 1.2.4 Benzaldehyd

Benzaldehyd (benzenkarbaldehyd, fenylmethanal) má sumární vzorec  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ . Bod tání je  $-55,7 \text{ }^\circ\text{C}$  a bod varu  $178,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Benzaldehyd má molekulovou hmotnost  $106,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Vyskytuje se jako bezbarvá kapalina s hořko-mandlovým zápachem, která je těžko rozpustná ve vodě. Využívá se jako rozpouštědlo nebo čisticí prostředek [4,5].

### 1.2.5 Butyraldehyd

Butyraldehyd (butanal) má sumární vzorec  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . Jeho bod tání je  $-97,1 \text{ }^\circ\text{C}$  a bod varu  $75,7 \text{ }^\circ\text{C}$ . Molekulová hmotnost je  $72,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Butanal je bezbarvá hořlavá kapalina se štiplavým zápachem. Je mísitelný s organickými rozpouštědly. Může být součástí ochucovacích prostředků [4,5].

### 1.2.6 Formaldehyd

Formaldehyd (methanal, methylenoxid, oxymetan) má sumární vzorec  $\text{CH}_2\text{O}$ . Molekulová hmotnost je  $30,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Je klasifikován podle Nařízení (ES) č.1272/2008 jako karcinogen (kategorie 1B), akutně toxický (orálně, vdechnutí, kožní – kategorie 3), žíravý pro kůži (kategorie 1B) a mutagenní v zárodečných buňkách (kategorie 2). Tvoří asi 50 % všech aldehydů přítomných ve vzduchu. Je to těkavá látka. Je dobře rozpustný ve vodě i v organických rozpouštědlech. Snadno polymeruje. Můžeme ho nalézt i ve formě aerosolu. Vyskytuje se jako bezbarvý plyn a má stejnou hustotu jako vzduch. Jeho bod tání je  $-91 \text{ }^\circ\text{C}$  a bod varu  $-21 \text{ }^\circ\text{C}$ . Jedná se o nejběžnější sloučeninu, která se vyskytuje jak v přírodě, tak v prostředí vytvořeném člověkem. Formaldehyd se tvoří při rozkladu rostlinných zbytků. Je také složkou lidské krve. Hraje důležitou roli v lidském metabolismu při syntéze purinů, thymidinu a některých aminokyselin. V životním prostředí se nehromadí, protože má nízký poločas rozpadu. Nicméně je však stále uvolňován do ovzduší, což vede k dlouhodobé expozici. Navíc může být formaldehyd vytvořen reakcí ozonu s nenasycenými těkavými organickými sloučeninami. Za rok se vyrobí přibližně 21 milionů tun formaldehydu [3,4,6,7].

Vyrábí se z něj hnojiva, koberce, močovino-formaldehydové pryskyřice, papír, pěnové izolace. Uplatňuje se i v textilním a fotografickém průmyslu. Používá se k dezinfekci semen nebo jako insekticid v zemědělství. Ke konzervaci biologického materiálu se používá jeho 10% vodný roztok. Důležitá je jeho funkce i při elektropokovování, protože působí jako inhibitor koroze kovu. Používá se také při konzervaci dřeva, výrobě barviv, parfémů a dalších chemikálií [3,4,6,7].

- **Vliv na prostředí**

Formaldehyd se v malém množství (několik mikrogramů) vyskytuje všude kolem nás. Patří mezi nejhojněji zastoupené sloučeniny ze skupiny karbonylových sloučenin v atmosféře. Největším zdrojem v dnešní době je průmysl a doprava. Vzniká nedokonalým spalováním organických látek, produkují ho i živé buňky. Z emisí se může do ovzduší dostávat buď přímo formaldehyd, nebo methan, který se v troposféře fotochemickými ději přetváří na formaldehyd. Zdrojem jsou také požáry. Nacházíme ho i v cigaretovém kouři a v prostředí bytů jako součást nábytku, tapet, barev. Je také součástí výfukových plynů, většiny spalovacích procesů. Nachází se i v syrovém ovoci a zelenině, mase a mléčných výrobcích. Díky rozkladu organických látek, je jeho koncentrace v nekontaminovaných oblastech  $0,004 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Nad oceánem  $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . V atmosféře Evropských zemí se koncentrace pohybuje od 6 do  $1000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . V interiéru mohou hodnoty dosáhnout až  $370 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Limit stanovený Ministerstvem zdravotnictví (2003) je  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  [8]. Rozklad formaldehydu v ovzduší trvá přibližně jeden den. Reakcí s hydroxylovým radikálem vzniká oxid uhličitý. Nezareagovaný formaldehyd se dostává do vody a půdy. Tam je za několik dnů rozložen mikroorganismy [9,10,11].

- **Expozice**

Průměrný příjem formaldehydu inhalací je z vnějšího prostředí  $2 - 40 \mu\text{g}\cdot\text{den}^{-1}$ , z vnitřního prostředí  $300 - 600 \mu\text{g}\cdot\text{den}^{-1}$ . U kuřáků je inhalace vyšší a to až  $800 - 1000 \mu\text{g}\cdot\text{den}^{-1}$  (20 cigaret denně) [9].

- **Účinky**

Formaldehyd se v organismu výborně vstřebává. Pokud se dostane do organismu, naváže se na glutathion. Při enzymatické reakci vznikne kyselina mravenčí, která je vyloučena močí v podobě makromolekul. Další možností vyloučení kyseliny mravenčí je její zoxidování na  $\text{CO}_2$ , který je následně vyloučen plícemi. Přítomnost této kyseliny v těle způsobuje vyšší

kyselost krve, snížení tělesné teploty, dušnost a v závažných případech kóma až smrt. Jeho označení je: Riziko trvalého poškození [7,11].

Pokud dojde k inhalaci nižší koncentrace, jsou podrážděny hlavně dýchací cesty a oči. Někdy jsou příznaky podobné astmatu. Pokud se koncentrace zvyšuje, dochází často ke kašli, kýčání, bolesti hlavy a může nastat zvracení až dušnost. U poškození očí dochází většinou k zákalu rohovky, který může končit ztrátou zraku. Vyskytovat se mohou také záněty kůže. Dále působí také na centrální nervovou soustavu, játra a ledviny. Požití formaldehydu vede k poleptání, v horším případě i k perforaci sliznic. Zhoršení příznaků je často spojeno s koncentrací vyšší než  $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Děti jsou výrazněji citlivější než dospělí lidé [7,11].

- **Pokusy na zvířatech**

U zvířat, která byla vystavena inhalaci formaldehydu, došlo ke karcinomu skvamosních buněk v dutině nosní. Když byl formaldehyd přidán do vody, objevil se u zvířat papilom žaludku, lymfomy, leukémie a adenom varlat. Při kožní aplikaci došlo ke snížení latence u kožních nádorů myší. Dále byla v důsledku vstřebávání formaldehydu organismem pozorována vývojová toxicita, porodní váha se snížila, objevila se i neplodnost a vrozené malformace [7].

### **1.2.7 Propionaldehyd**

Propionaldehyd (propanal) má sumární vzorec je  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . Bod tání je  $-81 \text{ }^\circ\text{C}$  a bod varu  $48,8 \text{ }^\circ\text{C}$ . Molekulovou hmotnost má  $58,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Jedná se o bezbarvou kapalinu s dráždivým ovocným zápachem. Používá se při výrobě plastů a dezinfekčních činidel [4,5].

## **1.3 Analýza ovzduší**

Před odběrem vzorků je důležité znát fyzikálně-chemické vlastnosti cílových kontaminantů. Je důležité vybrat vhodné místo pro odběr vzorků na základě povětrnostních podmínek, topografie a dalších faktorů. Koncentrace látek v ovzduší se mohou měnit v čase. Nejčastější meteorologické faktory jsou vítr, vlhkost, srážky, teplota, barometrický tlak, sluneční záření, délka slunečního svitu. Rozhodující je také jestli se místo nachází v údolí, blízkosti jezera nebo lesních porostů. U odběru vzorků z vnitřního prostředí je třeba vzít v úvahu například umístění budovy, větrání v místnosti, vlhkost, stáří domu, toxické příznaky pozorované u obyvatel. Ve velmi starých domech lze najít některé organické látky. Tento jev se označuje jako syndrom nemocných budov. Pro odběr vzduchu existují dva způsoby. Jednorázový sběr nebo dlouhodobé zachycování látek průchodem přes filtr nebo roztok [3,9].



Pro přímý sběr jsou určeny speciální kovové nádoby, které mohou být chlazeny na velmi nízké teploty v kapalném dusíku, heliu nebo argonové lázni. Dojde tak ke kondenzaci odebíraného vzduchu. Pro organickou analýzu se využívají hlavně sorpční trubičky naplněné porézními polymerními materiály nebo aktivním uhlím. Pro sorpci polárních sloučenin slouží silikagel [3,9].

### 1.3.1 Odběr vzorků z ovzduší

Při extraktivní metodě se odebírá část vzorku pomocí technických prostředků, vzorkovacích zařízení nebo fyzikálních jevů (difúze, gravitace). Neextraktivní metody nevyužívají odběr vzorku, ale probíhají tzv. „in situ“. Odběr vzorků by měl být prováděn odbornými pracovníky, aby se zamezilo kontaminaci vzorku a celkovým chybám v měření [9].

Odebraný vzorek musí být reprezentativní, celistvý a v dostatečném množství. Naplánováním dílčích kroků práce a způsobu odběru vzorků se mohou vyloučit chyby, které by vznikaly nesprávným výběrem technologie a pracovního postupu. Důraz je také kladen na správné balení, transport a uchování vzorku před měřením [9].

### 1.3.2 Vzorkování emisí

Zdroje emisí obsahují obvykle velké množství látek s vysokou koncentrací. Vzorkování může ovlivnit výskyt tuhých částic, vysoká teplota, ale i případné reakce mezi analyty [9].

### 1.3.3 Vzorkování imisí

Využívá se ke zjištění stavu životního prostředí a k určení škodlivin. Podle toho, jakým způsobem jsou vzorky odebírány ve volném prostředí, rozdělují se metody na pasivní a aktivní vzorkování [9].

Aktivní – k odběru je potřeba energie v podobě čerpadel, podtlaku a dalších mechanismů. Tuto metodu lze dělit na:

- *Kontinuální* – nedochází k zadržení vzorku, ale pouze jeho průchodu. Měří se koncentrace látky v daném okamžiku.
- *Semikontinuální* – vzduch prochází stejnou rychlostí přes sorbent, kde se zachytí. Po vyjmutí sorbentu se provede analýza.
- *Diskontinuální* – pomocí čerpadla prostupuje vzduch přes sorbent. Tam se vzorek zachytí. Objem vzduchu se měří plynoměrem. Tato metoda umožňuje zakoncentrování

vzorků, takže lze stanovit i nízké koncentrace látek. Po prosátí zvoleného objemu vzduchu je odběr ukončen [9].

Pasivní – Sledovaná látka proudí kolem sorbentu. Odběr je založen na molekulární difúzi. Tato metoda má mnoho výhod. Technická údržba a instalace je nenáročná. Zařízení funguje bez dodávání energie a odběr vzorků má malý počet kroků. Mezi nevýhody patří nižší citlivost. Metoda má také vyšší mez detekce. Nelze kontrolovat množství prošlého vzduchu ani možnou kontaminaci [9].

Pasivní vzorkovače se nazývají dozimetry. Je to zařízení, které odebírá vzorky z ovzduší pomocí fyzikálních procesů, které jsou založeny na rozdílné koncentraci analytu v okolním vzduchu a v zachycovacím médiu. Látky z prostředí difundují k povrchu materiálu, který má sorpční vlastnosti. Tento proces probíhá na základě koncentračního gradientu. Odběr je ukončen po nasycení sorbentu, kdy se vytvoří rovnováha s okolním prostředím. Médium, do kterého vzorek difunduje, může být biotické nebo abiotické. Mezi biotická média patří mechy, živé organismy a další snadno dostupné zdroje. Jako abiotické médium lze využít polyethylenovou polopropustnou membránu s náplní trioleinu, polyurethanovou pěnu nebo sorpční pryskyřici. Difúzní trubice je na jednom konci uzavřená. Uvnitř se nachází sorbent. Prostor v trubici může být od okolí oddělen přepážkou s otvory nebo propustnou membránou. Těmito opatřeními lze zabránit rušivým vlivům, jako je turbulence, která by znesnadňovala difúzi. Záchyt škodlivé látky je velmi rychlý, získá se tedy koncentrační gradient. Na dně trubice bude koncentrace stanovované látky nulová, naopak u ústí bude rovna koncentraci látky v ovzduší [3,9,12]. Vzorkovače lze rozdělit na:

- *Difúzní* – vnitřní prostor dozimetru není od okolní atmosféry oddělen membránou. K pohybu látky je využívána difúze.
- *Permeační* – vnější prostor je od vnitřního oddělen membránou. Ta je propustná pro plyny.
- *Reakční* – při zachycení analytu na sorbentu dojde k chemické reakci.
- *Sorpční* – využívají sorpci látek na sorbent [12].
- *Osobní dozimetry* – elektrické dozimetry pro osobní potřebu se využívají v jaderných elektrárnách, při haváriích, u radiologických zbraní, ale i při záchranných a likvidačních pracích. Dřívější osobní dozimetry obsahovaly křemíkový detektor nebo využívaly polovodiče, které byly schopné měřit dávku od fotonů a neutronů. Dozimetry používané dnes pracují s tzv. Geiger-Müllerovými detektory nebo polovodičovými detektory

z křemíku. Přístroje, které jsou schopny měřit několik veličin současně, obsahují tři Si-detektory. Současná zařízení mají několik výhod. Jsou velmi citlivá a informace o dávce jsou hned k dispozici. Uživatel si může nastavit zvukový signál při překročení určité dávky. Starší dozimetry mohou být ovlivněny například mobilními telefony a dalšími přístroji, které využívají elektromagnetické záření [13].

### 1.3.3.1 Radiello

Často používaným zástupcem pasivních dozimetrů je pasivní vzorkovač Radiello, který využívá k difúzi molekul přes sběrné médium radiální geometrii (obrázek 1). Díky tomu je jeho míra sorpce 3x větší než u axiálních vzorkovačů. Je také jednoduchý na montáž. Skládá se ze sorpční patrony používané ke sběru vzorků (obrázek 3). Jedná se o skleněnou trubici naplněnou sorbentem. Před odběrem vzorků je sorpční patrona opatrně vložena do difúzního tělesa. Dostupné jsou 4 druhy difúzních těles (obrázek 4):

- *bílé* – má všeobecné využití,
- *modré* – hodí se i pro vzorky, které jsou citlivé na světlo,
- *žluté* – používá se u vzorků, kde je potřeba snížit vzorkovací frekvenci,
- *stříbrné* – válec se silikonovou membránou se využívá pro anestetické plyny [14].

Difúzní těleso je poté přišroubováno na trojúhelníkovou desku vodorovně nebo vertikálně (obrázek 2). Konstrukce umožňuje přenos patrony z difúzního tělesa bez dotyku a kontaminace sorbentu. V současnosti existuje víc než 10 druhů sorpčních patron [14].



**Obrázek 3** Radiální difúze [15]



**Obrázek 2** Nosná deska [15]



**Obrázek 1** Sorpční patrona [15]



**Obrázek 4** Difúzní tělesa [15]

Při výpočtech koncentrací látek zachycených na sorbentu je nutné zahrnout i klimatické podmínky, které mají na vzorkování zásadní vliv. Jedná se zejména o teplotu. Proto se pro výpočet reálného průtoku vzorkování využívá přepočtení na reálnou teplotu podle následující rovnice (1):

$$Q_T = Q_{298} \left( \frac{T}{298} \right)^{0,35} \quad (1)$$

Pro výpočet skutečného obsahu znečišťujících látek v životní prostředí se používá vzorec pro hmotnostní koncentraci (2):

$$c = \frac{m}{Q_T \times t} \quad (2)$$

kde:

$Q_T$  – rychlost vzorkování při teplotě  $T$  [ $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ]

$T$  – teplota vzorkování [K]

$Q_{298}$  – referenční rychlost vzorkování při  $T = 298$  K

$t$  – čas [min]

$m$  – hmotnost [ $\mu\text{g} \cdot \text{vzorek}^{-1}$ ] [14]

V roce 2011 proběhlo ve městě Kozani (Řecko) prověřování kvality vnitřního ovzduší ve 3 obytných domech. Pro odběr vzorků byl použit pasivní vzorkovač Radiello s derivatizačním činidlem 2,4-DNPH. Sledovány byly karbonylové sloučeniny a  $\text{NO}_2$ . Zjistilo se, že kvalita vnitřního ovzduší je výrazně ovlivněna umístěním domu [16].

### 1.3.3.2 Lipofilní vzorkovač pro vzduch

Vzorkovač je založen na technologii semipermeabilního pasivního vzorkování. Jeden vzorkovač slouží k 30dennímu odběru vzorků. V České republice se používá základní typ.

Skládá se z neutrálního lipidu, který má vysokou molekulovou hmotnost. Je to například triolein. Ten je uzavřen v tenkostěnné ploché polyethylenové membráně. Lze jimi odebírat polycyklické uhlovodíky, polychlorované bifenyly, furany a další [17].

## **1.4 Metody stanovení**

Metody můžeme rozdělit na přímé, kde se formaldehyd stanovuje přímo ze vzduchu, a nepřímé, kdy po záchytu analytu dochází k zakoncentrování a až poté k analýze. Další rozdělení je podle způsobu záchytu. Pokud je analyt zachytáván po určitý čas a výsledkem je průměrná koncentrace, jedná se o metodu integrální. Jiná metoda poskytuje koncentraci v reálném čase [11]. Před vlastním stanovením obsahu látek ve vzorcích je potřeba provést extrakci do vhodného organického rozpouštědla. To je důležité pro zvýšení koncentrace analytů ve vzorku. Usnadní se tak jejich detekce [3].

### **1.4.1 PŘÍMÉ METODY**

Jejich nevýhodou jsou dlouhé optické dráhy a náročné provedení [18].

#### **1.4.1.1 Diferenční absorpční spektrofotometrie**

Diferenční absorpční spektrofotometrie (DOAS) využívá absorpční spektra, která můžeme zaznamenat (rozmezí 323 – 348 nm). Zdrojem záření je xenonová lampa. Pokud je optická dráha dlouhá 10 km, tak mez detekce je  $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  [11,18].

#### **1.4.1.2 Infračervená spektroskopie s využitím Fourierovy transformace**

Infračervená spektroskopie s využitím Fourierovy transformace (FTIR) využívá optickou dráhu infračerveného paprsku, která má 2 km. Takto dlouhé dráhy se dosáhne mnohonásobným odrazem. Mez detekce je  $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a formaldehyd je touto metodou detegován při 2779 a  $2781,5 \text{ cm}^{-1}$  [11,18].

V roce 2010-2012 probíhalo na stanici Jungfraujoch (Švýcarsko) srovnávání metody DOAS a FTIR. Projekt ukázal různé vertikální rozlišení a citlivost mezi oběma zařízeními pro dálkové snímání. Ukázalo se, že metoda DOAS lze použít pod nadmořskou výškou 5,5 km. Maximální citlivost měla metoda v blízkosti země. Naopak FTIR se ukázala jako citlivá metoda až do výšky 12 km [19].

### 1.4.1.3 Laserem indukovaná fluorescenční spektroskopie

Laserem indukovaná fluorescenční spektroskopie (LIFS) využívá laditelný laser, který měří v rozmezí vlnových délek 320 – 345 nm. Mez detekce je  $61,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  [18].

### 1.4.1.4 Absorpční spektroskopie s laditelným diodovým laserem

Absorpční spektroskopie s laditelným diodovým laserem (TDLAS) využívá také laser pro měření. Tato metoda je citlivější než LIFS. Umožňuje měřit formaldehyd přímo v ovzduší. Mez detekce je  $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  [18].

Tento laser byl v roce 2004 připevněn na letadle NASA DC-8 a měřil množství formaldehydu v Severní Americe a nad Atlantským oceánem v rozmezí 0,2 – 12,5 km nad povrchem země. Celkem proběhlo 17 letů. Zjistilo se, že v tomto roce bylo množství formaldehydu v atmosféře abnormálně nízké, a to z důvodu neobvykle nízkých teplot v létě roku 2004 [20].

### 1.4.1.5 Stanovení pomocí enzymu formiát dehydrogenasa

Kofaktory a enzym formiát dehydrogenasa se navážou na piezoelektrický krystal. Po navázání plynného formaldehydu se sníží frekvence vibrací krystalu v důsledku změny hmotnosti při vzniku produktů reakce. Hodnota frekvence je přímo úměrná koncentraci formaldehydu. Mez detekce je několik  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , proto je nevhodná k měření ve volném prostředí [18].

## 1.4.2 NEPŘÍMÉ METODY

Metody využívají převodu plynného formaldehydu do roztoku nebo zachycení na tuhém sorbentu [18].

### 1.4.2.1 Spektrofotometrické metody

Tyto využívají reakce formaldehydu s příslušným činidlem za vzniku charakteristického zbarvení, které se měří na spektrofotometru při dané vlnové délce:

- Kyselina chromotropová (4,5-dihydroxynaftalen-2,7-disulfonová) reaguje s formaldehydem ve vodném prostředí (v přítomnosti  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Měří se intenzita zbarvení vzniklé fialové látky při vlnové délce 580 nm.
- Reakcí formaldehydu, siřičitanu a pararosanilinu vzniká látka zbarvená purpurově (tzv. pararosanilinová metoda). Látka absorbuje světlo vlnové délky 570 nm. Stejně jako u předchozí metody se formaldehyd zachycuje na kapilárovém sorbéro, který je naplněný buď siřičitanem nebo deionizovanou vodou.

- Pokud nejsou ve vzorku přítomné jiné aldehydy, může se využít reakce formaldehydu a 3-methyl-2,3-dibenzothiazol-2-on-hydrázon-hydrochloridem. Díky oxidačnímu činidlu získáme modré barvivo, které absorbuje vlnovou délku 620 nm. Citlivost těchto metod je nízká. Výsledek mohou ovlivňovat i interference látek běžně se vyskytujících v ovzduší [11,18].
- Reakce s fuchsinsířičitanovým činidlem, které obsahuje hydrogensířičitan sodný a roztok kyselého fuchsinu. Fritové sorbenty na záchyt formaldehydu jsou naplněné demineralizovanou vodou. Fuchsinsířičitanové činidlo se přidává ke každé části absorpčního roztoku zvlášť. Měření se provádí za 20 minut. Při vlnové délce 570 nm se měří absorbance fialového roztoku. K vyhodnocení slouží například metoda kalibrační křivky [11,18].

Brandao a spol. ve své práci použili pro extrakci formaldehydu z korkových aglomerátových vzorků mikrotitraci s difúzním plynem se současnou derivatizací acetylacetonem. Absorbance barevného roztoku byla odečítána na spektrofotometru při 412 nm. Metoda měla následující vlastnosti: LOD = 0,14 mg·kg<sup>-1</sup> a LOQ = 0,47 mg·kg<sup>-1</sup> [21].

#### 1.4.2.2 Fluorimetrické metody

Cyklizací formaldehydu s (beta)-diketonem v přítomnosti amonných iontů vznikne derivát dihydropyridinu (tzv. Hantzschova reakce). K záchytu formaldehydu se využívá spirálovitý sorbér s 28 závitů. Jako sorpční tekutina se používá 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pokud chceme zvýšit účinnost záchytu, snížíme pH kapaliny. Dále lze použít difúzní skrubr. Jsou to 2 sousední trubice ve vertikální poloze. Stěna vnitřní trubice, kterou prochází analyzovaný vzduch, je vyrobena z porézního materiálu. Opačným směrem proudí ve vnější trubici sorpční kapalina (0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Tato metoda má nízkou účinnost záchytu. Často také dochází k ucpání pórů. Mez detekce je 0,25 μg·m<sup>-3</sup>. V průtokové fluorimetrické metodě se jako sorpční kapalina používá voda. Metoda je založena na reakci formaldehydu s amonnými ionty a cyklohexan-1,3-dionu. Produkt je detekován fluorimetricky. Mez detekce je 0,01 μg·m<sup>-3</sup>. Další možností je využití reakce katalyzované enzymy. Ta je ale pro praxi nevýhodná z důvodu ceny a malé stability [11,18].

V roce 2001 byla publikována práce, jejímž cílem bylo stanovení formaldehydu v lidské plazmě. Metoda byla založena na stanovení fluorescenčního produktu, který vznikl reakcí formaldehydu a ampicilinu. Produkt byl extrahován diethyletherem a analyzován kapalinovou

chromatografií s fluorimetrickou detekcí. Limit detekce byl  $0,46 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a limit kvantifikace  $0,87 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  [22].

#### 1.4.2.3 Chemiluminiscenční metody

Při této metodě reaguje kyselina gallová (3,4,5-trihydroxybenzoová) a formaldehyd s peroxidem vodíku (tzv. Trautz-Schoringinova reakce). Reakce probíhá v alkalickém prostředí. Při reakci je excitovanými atomy kyslíku vyzařováno chemiluminiscenční záření. Metodu lze využít pro měření v reálném čase. Nevýhodou je ale nízká citlivost metody [11,18].

Tato metoda byla použita pro stanovení formaldehydu v textilních vzorcích v Číně. Detekční limit byl  $1,5 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$  [23].

#### 1.4.2.4 Chromatografické metody

Velkou výhodou chromatografických metod je možnost stanovení více složek v jednom kroku [11,18].

- **Plynová chromatografie**

Plynová chromatografie (GC) je nejčastější analytickou technikou pro kvantitativní stanovení organických znečišťujících látek ve vodných i nevodných vzorcích. V analýze životního prostředí je za potřebí velmi nízké meze detekce pro stanovení znečišťujících látek ve stopovém množství. Musí se také provést čištění extraktu, aby se odstranily rušivé látky. Vodné vzorky, obsahující těkavé organické látky, mohou být přímo analyzovány pomocí plynové chromatografie. Těkavé organické látky v půdě, sedimentech a pevných odpadech, jsou analyzovány podobným způsobem. Nejdříve je nutné karbonylové sloučeniny zakoncentrovat s využitím nasorbování vhodného sorbentu. Nejčastěji se používá Tenax GC nebo molekulové síto 13X. Po zakoncentrování je analyt desorbován, prochází analytickou kolonou a následně je detekován pomocí různých detektorů (plamenově ionizační, hmotnostní spektrometr – MS, fotoionizační, heliový ionizační atd). Využití hmotnostní spektrometrie je nejvhodnější technikou pro identifikaci široké škály neznámých organických látek [3,11,18].

Kapilární koloně se dává přednost před náplňovou kolonou díky lepšímu rozlišení a nízkému detekčnímu limitu. Účinnost kolony k oddělení organické sloučeniny závisí na stacionární fázi a polaritě molekul [3,11,18].

Derivatizace v plynové chromatografii využívá reakce O-alkylhydroxyaminů s karbonylovou kyselinou, kdy vzniká příslušný O-alkyloxim. Jako detektor se používá dusíko-fosforový

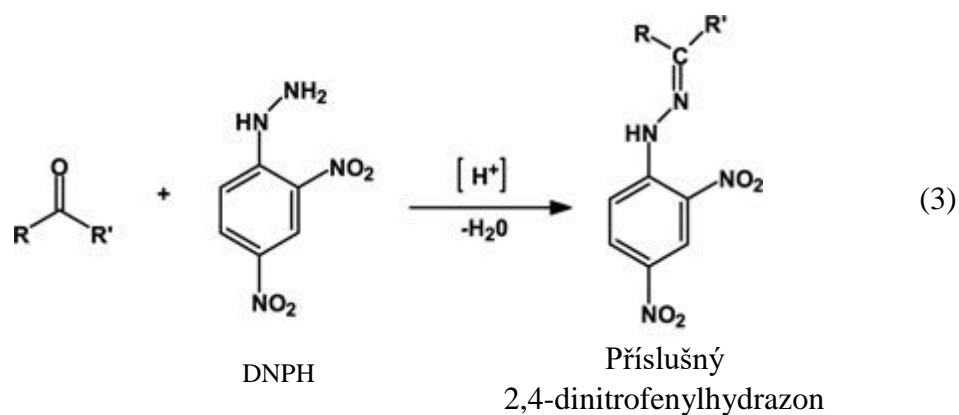


detektor nebo detektor elektronového záchytu. Metoda může být využita k detekci karbonylových sloučenin ve výfukových plynech. Další metoda využívá vznik sloučeniny s oxazolidinovým kruhem. Dochází při ní k reakci karbonylové sloučeniny se substituovaným ethanolaminem. Detekce se provádí např. termoionizačním detektorem [11,18].

- **Vysokoučinná kapalinová chromatografie**

Vysokoučinnou kapalinovou chromatografií (HPLC) lze analyzovat více než dvě třetiny všech organických sloučenin [11].

Aby bylo možné provést analýzu pomocí HPLC karbonylových sloučenin, je potřeba upravit látky chemickou derivatizací. Jako nejznámější látka pro derivatizaci se používá 2,4-dinitrofenylhydrazin (DNPH). Reakcí s karbonylovými sloučeninami vznikají hydrazony. DNPH je často náchylný ke kontaminaci, proto by měl být krystalizován s acetonitrilem, aby se odstranily veškeré nečistoty. Podíl vodného vzorku se pufruje citrátovým pufrům a pomocí HCl nebo NaOH se upraví pH na hodnotu 3. Okyselený vzorek reaguje s DNPH a zahřívá se při teplotě 40 °C po dobu jedné hodiny. Vzniklý produkt se extrahuje methylenchloridem. Po separaci jsou látky detekovány spektrofotometriky. Pokud se stanovuje více sloučenin najednou, musí být použita taková vlnová délka, která je kompromisem absorpčních maxim stanovovaných derivátů. Hydrazon formaldehydu má dvě absorpční maxima (250 nm a 345 nm). Nejčastěji se používá metoda s obrácenými fázemi a kolonou, která obsahuje silikagel modifikovaný C18. Jako mobilní fáze slouží směs acetonitril-voda. Protože může dojít ke koeluci z důvodu malého rozlišení hydrazonů, využívá se gradientové eluce. Mezi nejjednodušší metodu záchytu patří záchyt v promývačce, kde je roztok DNPH s kyselinou chlorovodíkovou. Vzduch prochází dvěma promývačkami umístěnými za sebou. Hydrazony jsou poté vyextrahovány do chloroformu. Po vysušení se rozpustí v acetonitrilu a k analýze se použije kapalinová chromatografie. Nebo je možné k záchytu využít roztok DNPH v acetonitrilu, který je okyselený koncentrovanou kyselinou sírovou. Pokud použijeme k okyselení kyselinu fosforečnou, zvýšíme tím stupeň konverze ketonů na příslušné hydrazony. Pokud při reakci vzniká ozon, je nutné ho odstranit ještě před derivatizací. K tomu slouží například trubice z mědi, kde je na vnitřní straně nanesen jodid draselný. Ozon se v této trubici redukuje na kyslík [2,11,18]. Reakci karbonylových sloučenin s DNPH za vzniku příslušných 2,4-dinitrofenylhydrazonů popisuje následující rovnice (3) [24]:



Mezi další derivatizační metodu patří reakce alifatických aldehydů s 3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazolon-2-hydrazonem (MBTH). U této metody se nevyužívá předkolonová derivatizace, protože vznikající deriváty jsou těžko separovatelné. V reakci za kolonou s náplní C18 a v systému s obrácenými fázemi lze využít derivatizaci s MBTH. Po smíchání s činidly a projití přes segmentační průtokový reaktor se analyt dostává do detektoru. Vznikající azidy jsou při vlnové délce 640 nm stanovovány spektrofotometricky. Nevýhodou této metody je její využití pouze pro aldehydy. Pomocí MBTH nelze stanovit ketony. Citlivější detekci poskytují nenasycené aldehydy, které mají vyšší fluorescenci než nasycené [2,11,18].

Pro fluorescenční detekci se používá reakce karbonylových sloučenin s dansylhydrazinem. Detektor je fluorescenční nebo chemiluminiscenční. Alternativní metoda vhodná pro formaldehyd i jiné aldehydy a ketony zahrnuje použití sorbentu silikagelu potaženého DNPH namísto roztoku činidla. Místo silikagelu se může použít i křemičitan hořečnatý. Pro HPLC stanovení se deriváty analytů eluují ze sorbentu acetonitrem [2,11,18].

V roce 2016 publikoval Yilmaz B. a kol. práci o stanovení formaldehydu v lidské tkáni získané biopsií. Ten byl z tkáně extrahován ethylacetátem a analyzován vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií s UV detekcí. Před analýzou proběhla derivatizace pomocí 2,4-dinitrofenylhydrazinu. Limity detekce a kvantifikace byly 1,5 a 5,0  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  [25].

V roce 2012-2013 proběhlo ve městě Hong Kong měření emisí za účelem charakteristiky zdrojů karbonylových sloučenin. Pro vzorkování byly použity křemičité sorbenty s DNPH. Analýza probíhala pomocí HPLC s fotodiodovým detektorem při vlnové délce 360 a 390 nm. Mobilní fáze se skládala z vody, acetonitrilu a tetrahydrofuranu. Mez detekce byla 0,015  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Zjistilo se, že formaldehyd a acetaldehyd pocházejí z podobných zdrojů [26].

Higashikubo a spol. publikovali v roce 2017 práci zaměřenou na kvalitu ovzduší na pracovišti zdravotnického zařízení (Fukuoka Prefecture, Japonsko). Koncentrace formaldehydu měřili před a během pracovní doby. Pro odběr vzorků byla použita křemičitá kazeta s DNPH. Vzorky se analyzovaly na kapalinovém chromatografu s UV detekcí. Pracovní rozsah metody pro vzorky vzduchu o objemu 10 litrů byly 0,01 – 2,04 ppm. Zjistilo se, že množství formaldehydu na pracovišti stoupá v průběhu pracovní doby, a to hlavně z důvodu odpadů obsahující fixační roztok formaldehydu [27].

#### **1.4.2.5 Kapilární elektroforéza**

Prvním krokem je derivatizace karbonylových sloučenin. Při jejím průběhu se sloučeniny zachytávají na náplni C18. Na ní je navázána kyselina trichloroctová a dansylhydrazin. Zahřívání trvá 10 minut a teplota se pohybuje okolo 60 °C. Poté dochází k eluci methanolem. Vzniklý eluát se odpaří. K odparku se přidá znovu methanol. Při tomto procesu, vznikají sloučeniny, které jsou záporně nabitě. Po přidání fosfátového pufru je vzorek separován elektroforeticky. Detekce probíhá fluorescencí indukovanou laserem nebo spektrofotometricky. Další možností je využití reakce aldehydů s 3-methyl-2,3-dihydrobenzothiazol-2-on-hydrazonem. Produkty jsou stanoveny pomocí micelární elektrokinetické chromatografie. Detekce je spektrofotometrická. Aldehydy jsou zachyceny v impingeru, který je naplněn roztokem MBTH. Jako elektrolyt se používá pufr složený z dodecylsulfátu sodného a tetraboritanu sodného. Nevýhodou metody je složitá úprava vzorku a časově náročné. Na druhou stranu se jedná o stanovení s vysokou citlivostí. Další možností je využití reakce aldehydů s benzhydrazidem za vzniku odpovídajících derivátů [11,18].

Kapilární elektroforéza byla použita při analýze nízkomolekulárních aldehydů v jogurtu a ve vzorcích octa. Výtěžnost metody byla 95 %. Hodnoty detekce a kvantifikace byly 0,5 a 1,5 mg·ml<sup>-1</sup> [28].

#### **1.4.2.6 Senzory**

Pro stanovení formaldehydu se mohou použít i různé biosenzory, kdy analyt reaguje s enzymem. Reakce probíhá na membráně. Jako kofaktor slouží nikotinamidadenindinukleotid (NAD). Celý systém je připevněn k elektrodě, kterou pokrývá platinová čerň a lipofilní látka (například sůl tetrakyanchinodimethanu a tetrathiafulvalenu). Elektrony jsou detekovány amperometricky. Další biosenzor obsahuje zlaté nebo chromové vrstvy na keramickém nosiči, pokryté alkoholoxidasou s hovězím albuminem, laktinolem a dextranskem. Sensorické stanovení

lze provést i bez enzymů. Jedná se o metodu mikrosenzoru, kdy dochází k oxidaci formaldehydu. Reakce probíhá na žhaveném katalyzátoru. Takovým katalyzátorem může být NiO. Měří se jeho elektrické vlastnosti [11]. Další možností je například modifikovaná platinová grafitová elektroda s NAD<sup>+</sup> a glutathion-vázaná formiátdehydrogenasa izolovaná z geneticky upraveného kmene *H. polymorpha*. Tato elektroda byla použita pro měření formaldehydu v moči. Bioelektroda poskytla detekci formaldehydu 6 ppb i v 10násobném zředění moči [29].

#### **1.4.2.7 Laserová detekce**

S diodovými lasery lze pracovat za laboratorní teploty a v oblasti středního infračerveného záření. Optický šum je poměrně nízký. Zástupcem diodového laseru může být například GaInAsSb/AlGaAsSb laser [11]. Jiný laser popsal ve své práci Jaroslav Cihelka a kol., kde vlastnosti diody studovali v teplotním rozsahu 58-74 K. Laser lze využít pro laboratorní i vyšší teploty. V jejich práci vyšlo najevo, že laser InAsSb/InAsSbP má při měření obsahu formaldehydu limit detekce 0,01 ppmV, což je o 2 řády lepší, že v případě prvního laseru typu GaInAsSb/AlGaAsSb [30].

#### **1.4.2.8 Fotoakustická detekce**

Molekula s fotonem se může zbavit energie dvěma způsoby. Při normálním tlaku dojde ke srážce s jinou molekulou. Absorbovaná energie se přemění na kinetickou energii. Excitační záření, které se nachází v infračervené oblasti, je pohlceno molekulami. Po tomto jevu dojde k vibračně-translační relaxaci. Když vzroste kinetická energie molekul, ve vzorkovací kyvetě dojde ke změně tlaku. Takovou změnu lze detekovat mikrofonom. Výhodou metody je nulové pozadí [11].

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Chemikálie

Demineralizovaná voda, acetonitril Sigma Aldrich (Bellefonte, PA, USA) – CHROMASOLV gradient grade, vzorky, roztok standardů (Carb Method 1004 DPNH mix 2) Supelco (Bellefonte, PA, USA) o koncentraci  $30 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  v acetonitrilu - obsahující: formaldehyd-2,4-DNPH, acetaldehyd-2,4-DNPH, akrolein-2,4-DNPH, aceton-2,4-DNPH, propionaldehyd-2,4-DNPH, krotonaldehyd-2,4-DNPH, methakrolein-2,4-DNPH, 2-butanon-2,4-DNPH, butyraldehyd-2,4-DNPH, benzaldehyd-2,4-DNPH, valeraldehyd-2,4-DNPH, m-tolualdehyd-2,4-DNPH, hexaldehyd-2,4-DNPH.

### 2.2 Příprava kalibračních roztoků

Kalibrační roztoky byly připraveny ředěním základního standardního roztoku do acetonitrilu podle tabulky 1. Použité roztoky měly následující koncentrace:

- základní standardní roztok:  $30 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$
- pomocný standardní roztok 1:  $3 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$
- pomocný standardní roztok 2:  $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$

*Tabulka 1 Koncentrace standardů*

$c [\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}]$	Přídavek standardu a doplnění na 0,5 ml acetonitrilem [ $\mu\text{l}$ ]	Použitý standard
30	-	-
3	50	základní standardní roztok
1	17	základní standardní roztok
0,75	125	pomocný standardní roztok 1
0,6	100	pomocný standardní roztok 1
0,3	50	pomocný standardní roztok 1
0,15	25	pomocný standardní roztok 1
0,03 - LOQ	50	pomocný standardní roztok 2

### 2.3 Odběr vzorků

Odběr vzorků pro analýzu byl proveden na 3 místech v okolí firmy Saint-Gobain Construction Products CZ a.s. v obci Častolovice (obrázek 5, tabulka 2). Údaje o klimatických podmínkách

byly získány z meteorologické stanice (METEO). Celkem byly provedeny 3 etapy odběrů, z nichž každá trvala jeden týden (PO-PÁ). Pro záchyt škodlivin byla použita metoda pasivní dozimetrie a vzorkovač Radiello.

Použito bylo modré difúzní těleso s tuhým sorbentem Florisilem, který obsahoval derivatizační činidlo 2,4-dinitrofenylhydrazin. Aldehydy z ovzduší reagovaly s tímto činidlem za vzniku příslušných 2,4-dinitrofenylhydrazonů podle rovnice (3) v kap. 1.4.2.4. Do difúzního tělesa se opatrně pomocí pinzety vložila sorpční patrona. Vzorkovače byly umístěny v ochranném boxu na dobře větratelných místech a v takové výšce, aby se zabránilo úmyslnému poškození. (obrázek 6).



Obrázek 5 Mapa míst odběru (MO) [31]

Tabulka 2 Místa odběru

Místa odběru	Umístění	Souřadnice
MO 1	Parkoviště firmy – obec Častolovice	50°7'37,4"N 16°10'3,1"E
MO 2	Rodinný dům – Masarykova 303, 517 50 Častolovice	50°7'48.004"N 16°10'30.511"E
MO 3	ZŠ a MŠ – Komenského 209, 517 50 Častolovice	50°7'54.981"N 16°11'0.990"E
METEO	Areál SG IŠover	50°7'36.701"N 16°9'42.308"E



*Obrázek 6 Ochranný box pro vzorkovač*

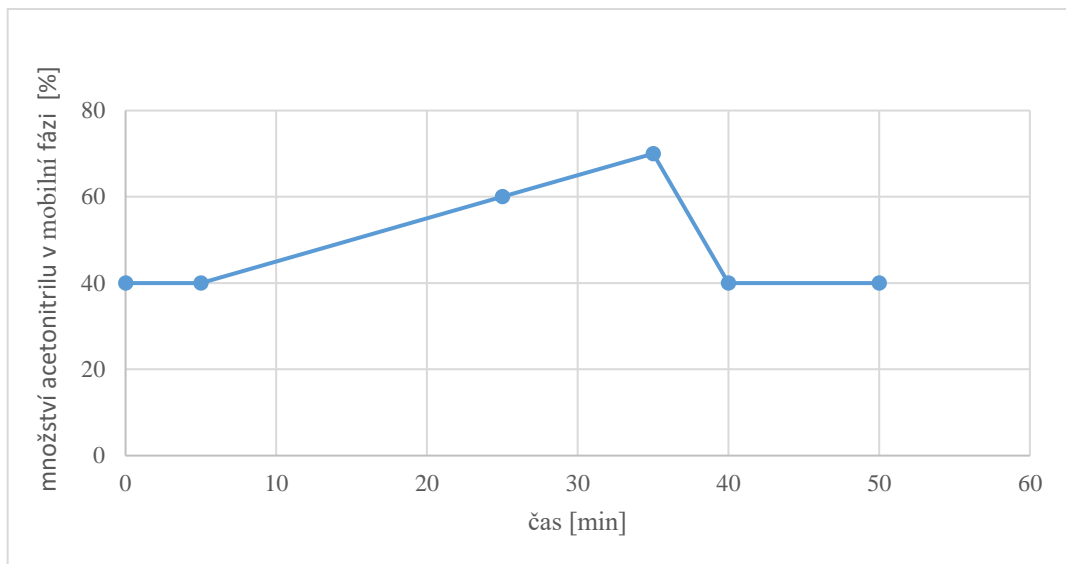
## **2.4 Příprava vzorků**

Po dokončení odběru vzorků byly vzorkovače rozloženy a patronky se sorbentem byly vyjmuty z difúzního tělesa a vloženy do ochranného skleněného pouzdra a umístěny do chladu, kde zůstaly až do doby analýzy. Desorpce byla provedena přidáním 2 ml acetonitrilu a probíhala za občasného míchání cca 30 minut. Takto připravené vzorky byly následně analyzovány.

## **2.5 Analýza pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie**

Pro práci byla použita kapalinová chromatografie s gradientovou elucí. Celkový čas analýzy byl 50 minut. Aby se při vyhodnocení přiblížily píky látek více k sobě, byla použita metoda gradientové eluce. Mobilní fáze se skládala z acetonitrilu a demineralizované vody. Gradient byl nastaven následovně: do 5 minut analýzy bylo v mobilní fázi 40 % acetonitrilu a 60 % vody. V průběhu 30 minut stoupal gradient acetonitrilu na 70 % a následujících 10 minut na 70 %. Poté gradient 5 minut klesal na hodnotu 40 % acetonitrilu (obrázek 7). V takovémto složení zůstala mobilní fáze až do konce analýzy.

Měření probíhalo na kapalinovém chromatografu Shimadzu (Kyoto, Japonsko). Jednotlivé části kapalinového chromatografu byly: degasér (DGU-20A<sub>5R</sub>), 2 pumpy (LC-30AD), autosampler (SIL-30AC), detektor (UV/VIS SPD-M30A), termostat (CTO-20AC), předkolona (Supelguard<sup>TM</sup> Ascentis<sup>TM</sup> RP-Amide, 2cm x 4,0mm, 5 $\mu$ m), kolona (ASCENTIS<sup>®</sup> RP-Amide, 15cm x 4,6mm, 3 $\mu$ m). Průtok kolonou byl nastaven na 1,5 ml·min<sup>-1</sup>. Pro detekci byl použit detektor s diodovým polem, který měřil vlnové délky v rozsahu od 200 do 600 nm, vyhodnocení jednotlivých složek bylo provedeno při vlnové délce 360 nm. Teplota kolony byla 40 °C. Autosampler dávkoval 20  $\mu$ l roztoků.



**Obrázek 7** Závislost množství acetonitrilu v mobilní fázi na čase

## 2.6 Analýza standardů a vzorků

Všechny roztoky standardů a vzorků byly chromatograficky analyzovány za použití HPLC/UV při uvedených podmínkách v kapitole 2.5.

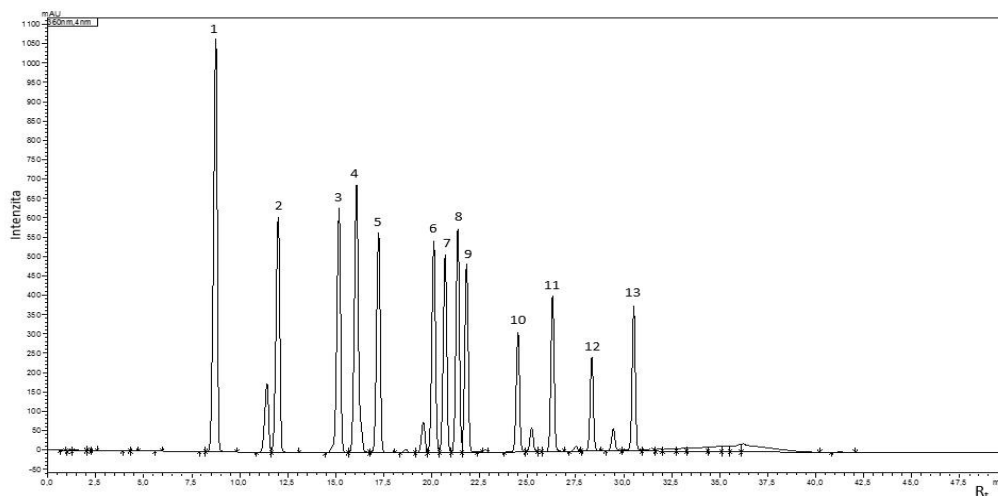


### 3 VÝSLEDKY A DISKUZE

Retenční časy včetně rovnic kalibračních závislostí jednotlivých složek obsažených v komerčně dostupném standardu znázorňuje tabulka 3. Na obrázku 8 je chromatogram základního standardního roztoku o koncentraci  $30 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , kde čísla jednotlivých píků označují příslušný derivatizovaný aldehyd z tabulky 3.

*Tabulka 3 Retenční časy standardů 2,4-dinitrofenyl hydrazonů a rovnice kalibrační závislosti*

	Aldehyd	tr [min]	Rovnice kalibrační závislosti
1.	Formaldehyd-2,4-DNPH	8,76	$y = 460102x - 3673,9$
2.	Acetaldehyd-2,4-DNPH	12,01	$y = 264768x - 3031,6$
3.	Aceton-2,4-DNPH	15,17	$y = 279769x - 2844,2$
4.	Akrolein-2,4-DNPH	16,08	$y = 328490x - 1796,4$
5.	Propionaldehyd-2,4-DNPH	17,3	$y = 241460x - 3157,1$
6.	Krotonaldehyd-2,4-DNPH	20,11	$y = 229389x - 2773,6$
7.	Methakrolein-2,4-DNPH	20,70	$y = 208083x - 1884,1$
8.	2-Butanon-2,4-DNPH	21,36	$y = 233954x - 1626,3$
9.	Butyraldehyd-2,4-DNPH	21,82	$y = 194563x - 2418,8$
10.	Benzaldehyd-2,4-DNPH	24,50	$y = 120065x - 1533$
11.	Valeraldehyd-2,4-DNPH	26,30	$y = 154491x - 2039,7$
12.	m-Tolualdehyd-2,4-DNPH	28,34	$y = 91483x - 1188$
13.	Hexaldehyd-2,4-DNPH	30,52	$y = 136822x - 1839,4$



*Obrázek 8 Chromatogram základního standardního roztoku [ $30 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ]*

### 3.1 Množství látek ve vzorcích

Roztoky vzorků byly analyzovány stejným způsobem, jako standardy. Podle retenčních časů standardů byly nalezeny odpovídající aldehydy ve vzorcích a následně odečteny jejich plochy a vypočítány příslušné koncentrace. Všechny analyzované vzorky obsahovaly pouze tyto látky: formaldehyd, acetaldehyd a aceton. V následujících tabulkách jsou uvedeny sloučeniny, pro které jsou tabelovány hodnoty rychlosti vzorkování. V následujících tabulkách 4-6 jsou uvedeny hmotnostních koncentrací získané pomocí kalibračních závislostí.

*Tabulka 4 Etapa 1: zachycené množství látek ve vzorcích*

Aldehyd	Zachycené množství m [ $\mu\text{g}\cdot\text{vzorek}^{-1}$ ]		
	Místo odběru 1	Místo odběru 2	Místo odběru 3
Formaldehyd	1,2	1,3	1,2
Acetaldehyd	0,6	0,7	0,6
Aceton	0,7	0,7	0,6
Akrolein	<0,06	<0,06	<0,06
Benzaldehyd	<0,06	<0,06	<0,06
Butyraldehyd	<0,06	<0,06	<0,06
Propionaldehyd	<0,06	<0,06	<0,06

*Tabulka 5 Etapa 2: zachycené množství látek ve vzorcích*

Aldehyd	Zachycené množství m [ $\mu\text{g}\cdot\text{vzorek}^{-1}$ ]		
	Místo odběru 1	Místo odběru 2	Místo odběru 3
Formaldehyd	<0,06	<0,06	<0,06
Acetaldehyd	<0,06	<0,06	<0,06
Aceton	<0,06	<0,06	<0,06
Akrolein	<0,06	<0,06	<0,06
Benzaldehyd	<0,06	<0,06	<0,06
Butyraldehyd	<0,06	<0,06	<0,06
Propionaldehyd	<0,06	<0,06	<0,06

*Tabulka 6 Etapa 3: zachycené množství látek ve vzorcích*

Aldehyd	Zachycené množství m [ $\mu\text{g}\cdot\text{vzorek}^{-1}$ ]		
	Místo odběru 1	Místo odběru 2	Místo odběru 3
Formaldehyd	0,6	0,8	0,8
Acetaldehyd	<0,06	<0,06	<0,06
Aceton	<0,06	<0,06	<0,06
Akrolein	<0,06	<0,06	<0,06
Benzaldehyd	<0,06	<0,06	<0,06
Butyraldehyd	<0,06	<0,06	<0,06
Propionaldehyd	<0,06	<0,06	<0,06

### 3.2 Meteorologické podmínky

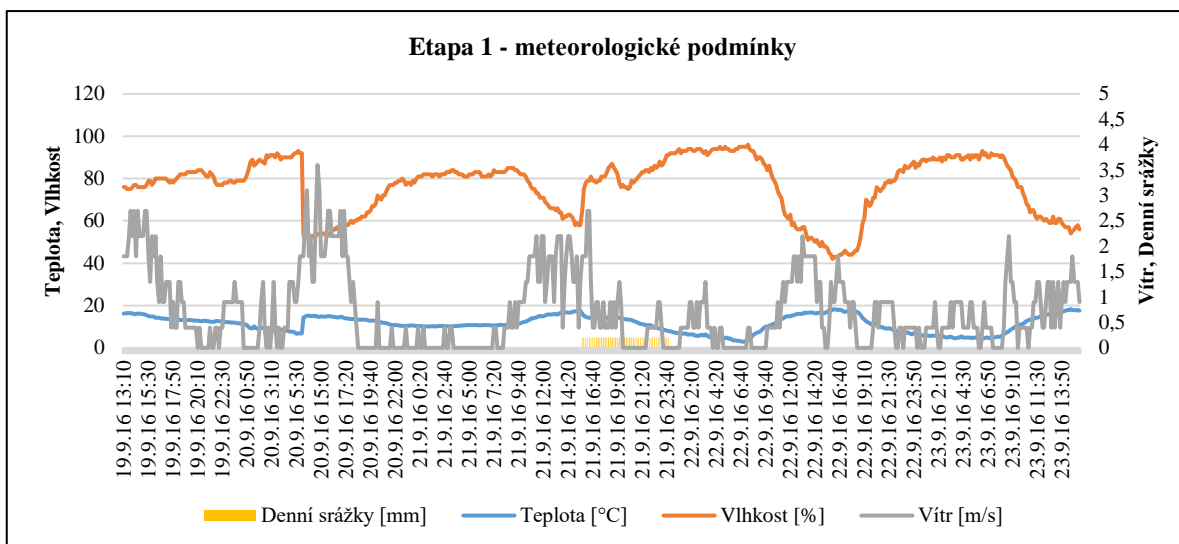
Z meteorologické stanice umístěné u firmy byly získány údaje o počasí v průběhu analýzy.

#### ETAPA 1:

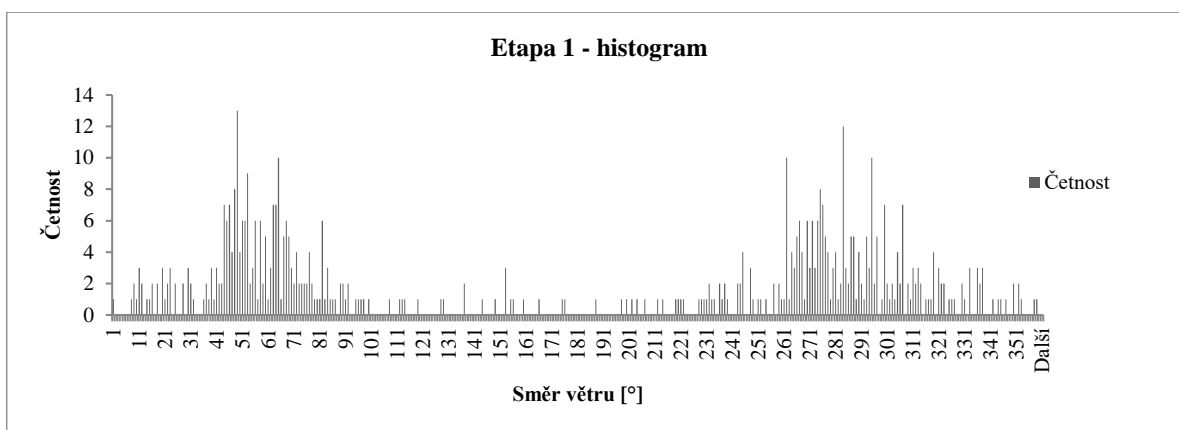
V tabulce 7 jsou uvedeny souhrnné informace o počasí v prvním týdnu měření. Nejdůležitější položkou je teplota, která bude rovněž použita pro výpočet výsledných koncentrací. Podrobnější záznam o meteorologických podmínkách udává obrázek 9. Z histogramu (obr. 10) je patrné, že vítr se pohyboval hlavně ve dvou směrech. V aplikačních listech pasivního vzorkovače Radiello se uvádí, že odběr vzorků je možný pro vlhkost vzduchu v rozmezí od 15 do 90 % a rychlosti větru od  $0,1 - 10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

*Tabulka 7 Etapa 1: průměrné, maximální a minimální hodnoty získané z meteostanice*

	Teplota [°C]	Vlhkost [%]	Denní srážky [mm]	Vítr [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
Průměr	11,4	76,7	0,0	0,7
Maximum	18,3	96,0	0,2	3,6
Minimum	2,9	42,0	0,0	0,0



Obrázek 9 Graf meteorologických podmínek (etapa 1)



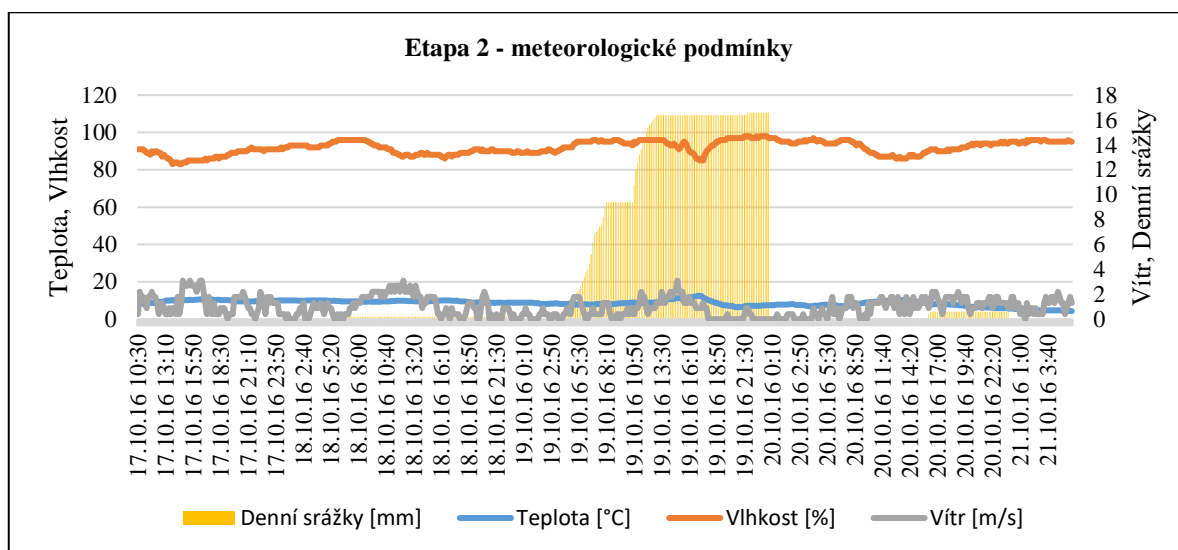
Obrázek 10 Histogram - směr větru (etapa 1)

## ETAPA 2:

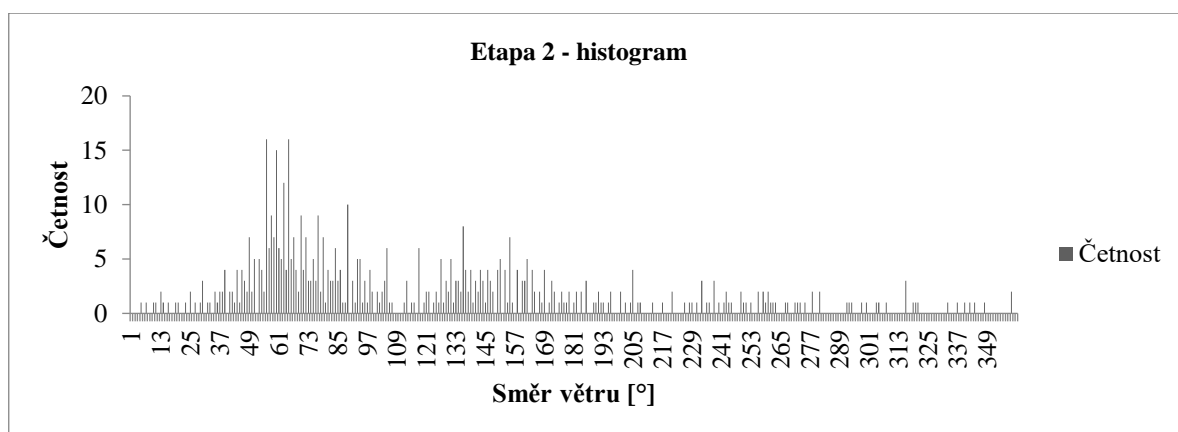
Tabulka 8 udává souhrnné informace pro druhou etapu odběru vzorků. Je patrné, že vlhkost vzduchu se pohybuje kolem horní meze, kdy je možné provádět vzorkování. V tomto týdnu bylo zaznamenáno i větší množství srážek (obrázek 11). Histogram (obrázek 12) znázorňuje směr větru.

**Tabulka 8** Etapa 2: průměrné, maximální a minimální hodnoty získané z meteorostanice

	<b>Teplota</b> [°C]	<b>Vlhkost</b> [%]	<b>Denní srážky</b> [mm]	<b>Vítr</b> [m·s <sup>-1</sup> ]
Průměr	8,6	91,9	2,9	1,0
Maximum	12,5	98,0	16,6	3,1
Minimum	4,3	83,0	0,0	0,0



**Obrázek 11** Graf meteorologických podmínek (etapa 2)



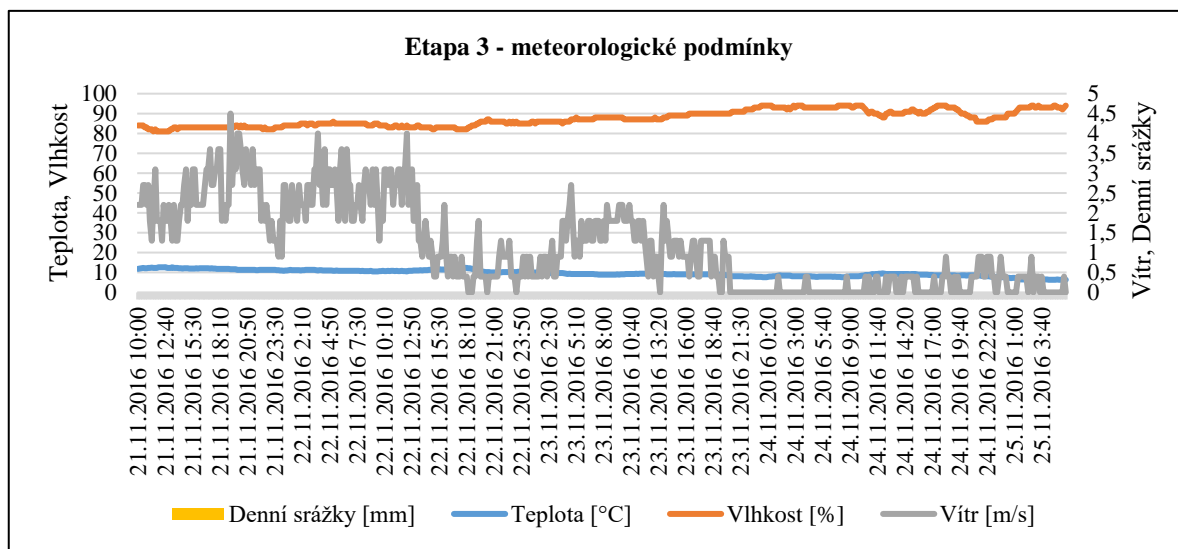
**Obrázek 12** Histogram - směr větru (etapa 2)

### ETAPA 3:

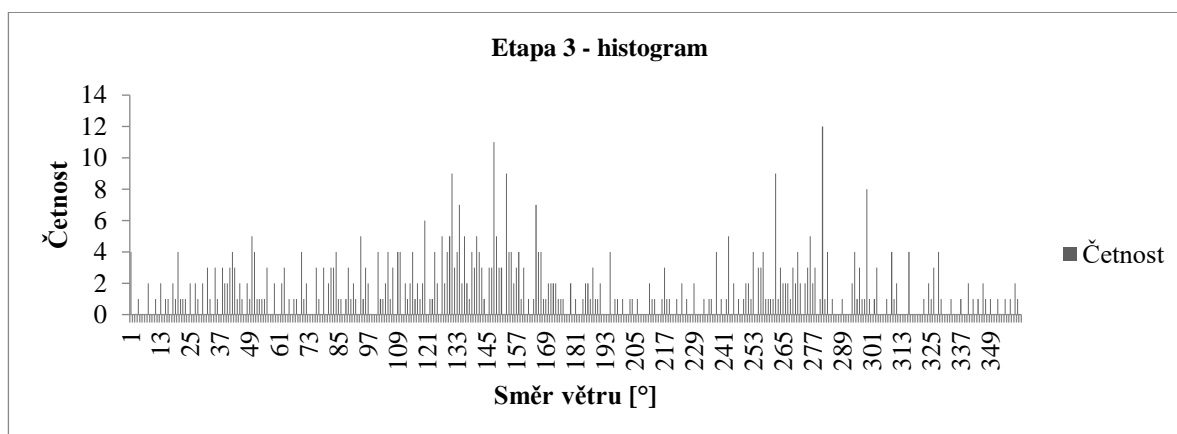
Stejně jako u předchozích týdnů jsou v tabulce 9 informace o klimatických podmínkách pro 3. etapu. Graf (obrázek 13) znázorňuje tyto podmínky v jednotlivých dnech a histogram (obrázek 14) směr větru.

**Tabulka 9** Etapa 3: průměrné, maximální a minimální hodnoty získané z meteorostanice

	<b>Teplota</b> [°C]	<b>Vlhkost</b> [%]	<b>Denní srážky</b> [mm]	<b>Vítr</b> [m·s <sup>-1</sup> ]
Průměr	9,7	87,5	0,0	1,2
Maximum	12,7	94,0	0,0	4,5
Minimum	6,2	81,0	0,0	0,0



**Obrázek 13** Graf meteorologických podmínek (etapa 3)



**Obrázek 14** Histogram - směr větru (etapa 3)

### 3.3 Výpočet koncentrací

Z výsledků chromatografické analýzy a tabelovaných hodnot rychlosti vzorkování pro jednotlivé standardy při teplotě 298 K a tlaku 101 hPa byly vypočítány konečné koncentrace látek v ovzduší na jednotlivých místech odběru. Při výpočtu byl použit vzorec pro vzorkovací průtok  $Q$  z rovnice (1) v kapitole 1.3.3.1. Pro výpočet koncentrace látek byl použit vzorec (2) v kapitole 1.3.3.1. V tabulkách 10-18 jsou uvedeny konečné výsledky jednotlivých analýz.

Ukázkový příklad: Výpočet koncentrace formaldehydu (etapa 1, MO 1)

a) Zachycené množství (z rovnice regrese)

- Plocha píku formaldehydu: 277716 [mV·s]

$$y = 460102x - 3673,9$$

$$x = \frac{y + 3673,9}{460102} \cdot f_{zř}$$

$$x = \frac{277716 + 3673,9}{460102} \cdot 2$$

$$x = 1,22 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

b) Reálný průtok vzorkování

$$Q_T = Q_{298} \left( \frac{T}{298} \right)^{0,35} = 99 \left( \frac{11,4}{298} \right)^{0,35} = 97,4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$$

c) Hmotnostní koncentrace

$$c = \frac{m}{Q_T \times t} = \frac{1,2}{97,4 \times 5900} = 2,09 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$$

**ETAPA 1:***Tabulka 10 Etapa 1 - odběrové místo č. 1*

	<b>Formaldehyd</b>	<b>Acetaldehyd</b>	<b>Aceton</b>	<b>Akrolein</b>	<b>Benzaldehyd</b>	<b>Butyraldehyd</b>	<b>Propionaldehyd</b>
Rychlost vzorkování Q [ml·min <sup>-1</sup> ]	97,4	82,7	38,4	32,5	90,5	10,8	38,4
Naměřená koncentrace c [μg·m <sup>-3</sup> ]	2,09	1,23	3,09	-	-	-	-
Rychlost vzorkování Q <sub>298</sub> [ml·min <sup>-1</sup> ]	99	84	39	33	92	11	39
Čas expozice t [min]	5900						

*Tabulka 11 Etapa 1 - odběrové místo č. 2*

	<b>Formaldehyd</b>	<b>Acetaldehyd</b>	<b>Aceton</b>	<b>Akrolein</b>	<b>Benzaldehyd</b>	<b>Butyraldehyd</b>	<b>Propionaldehyd</b>
Rychlost vzorkování Q [ml·min <sup>-1</sup> ]	97,4	82,7	38,4	32,5	90,5	10,8	38,4
Naměřená koncentrace c [μg·m <sup>-3</sup> ]	2,26	1,43	3,09	-	-	-	-
Rychlost vzorkování Q <sub>298</sub> [ml·min <sup>-1</sup> ]	99	84	39	33	92	11	39
Čas expozice t [min]	5900						



Tabulka 12 Etapa 1 - odběrové místo č. 3

	<b>Formaldehyd</b>	<b>Acetaldehyd</b>	<b>Aceton</b>	<b>Akrolein</b>	<b>Benzaldehyd</b>	<b>Butyraldehyd</b>	<b>Propionaldehyd</b>
Rychlost vzorkování Q [ml·min <sup>-1</sup> ]	97,4	82,7	38,4	32,5	90,5	10,8	38,4
Naměřená koncentrace c [μg·m <sup>-3</sup> ]	2,09	1,23	2,65	-	-	-	-
Rychlost vzorkování Q <sub>298</sub> [ml·min <sup>-1</sup> ]	99	84	39	33	92	11	39
Čas expozice t [min]	5900						

Ve vzorcích v etapě 1 byly kvantifikovány 3 látky. Koncentrace formaldehydu se pohybovala od 2,09 do 2,26 μg·m<sup>-3</sup>. Acetaldehyd byl přítomen v koncentracích od 1,23 do 1,43 μg·m<sup>-3</sup> a aceton od 2,65 do 3,09 μg·m<sup>-3</sup>. Koncentrace ostatních látek byly nižší než limit kvantifikace.

ETAPA 2:

Tabulka 13 Etapa 2 - odběrové místo č. 1

	<b>Formaldehyd</b>	<b>Acetaldehyd</b>	<b>Aceton</b>	<b>Akrolein</b>	<b>Benzaldehyd</b>	<b>Butyraldehyd</b>	<b>Propionaldehyd</b>
Rychlost vzorkování Q [ml·min <sup>-1</sup> ]	97,4	82,7	38,4	32,5	90,5	10,8	38,4
Naměřená koncentrace c [μg·m <sup>-3</sup> ]	-	-	-	-	-	-	-
Rychlost vzorkování Q <sub>298</sub> [ml·min <sup>-1</sup> ]	99	84	39	33	92	11	39
Čas expozice t [min]	5700						

Tabulka 14 Etapa 2 - odběrové místo č. 2

	<b>Formaldehyd</b>	<b>Acetaldehyd</b>	<b>Aceton</b>	<b>Akrolein</b>	<b>Benzaldehyd</b>	<b>Butyraldehyd</b>	<b>Propionaldehyd</b>
Rychlost vzorkování Q [ml·min <sup>-1</sup> ]	97,4	82,7	38,4	32,5	90,5	10,8	38,4
Naměřená koncentrace c [μg·m <sup>-3</sup> ]	-	-	-	-	-	-	-
Rychlost vzorkování Q <sub>298</sub> [ml·min <sup>-1</sup> ]	99	84	39	33	92	11	39
Čas expozice t [min]	5700						

Tabulka 15 Etapa 2 - odběrové místo č. 3

	<b>Formaldehyd</b>	<b>Acetaldehyd</b>	<b>Aceton</b>	<b>Akrolein</b>	<b>Benzaldehyd</b>	<b>Butyraldehyd</b>	<b>Propionaldehyd</b>
Rychlost vzorkování Q [ml·min <sup>-1</sup> ]	97,4	82,7	38,4	32,5	90,5	10,8	38,4
Naměřená koncentrace c [μg·m <sup>-3</sup> ]	-	-	-	-	-	-	-
Rychlost vzorkování Q <sub>298</sub> [ml·min <sup>-1</sup> ]	99	84	39	33	92	11	39
Čas expozice t [min]	5700						

V etapě 2 nebyly nalezeny žádné karbonylové sloučeniny v koncentraci vyšší než 0,06 μg·vzorek<sup>-3</sup>.

**ETAPA 3:****Tabulka 16** Etapa 3 - odběrové místo č. 1

	<b>Formaldehyd</b>	<b>Acetaldehyd</b>	<b>Aceton</b>	<b>Akrolein</b>	<b>Benzaldehyd</b>	<b>Butyraldehyd</b>	<b>Propionaldehyd</b>
Rychlost vzorkování Q [ml·min <sup>-1</sup> ]	97,4	82,7	38,4	32,5	90,5	10,8	38,4
Naměřená koncentrace c [μg·m <sup>-3</sup> ]	1,09	-	-	-	-	-	-
Rychlost vzorkování Q <sub>298</sub> [ml·min <sup>-1</sup> ]	99	84	39	33	92	11	39
Čas expozice t [min]	5670						

**Tabulka 17** Etapa 3 - odběrové místo č. 2

	<b>Formaldehyd</b>	<b>Acetaldehyd</b>	<b>Aceton</b>	<b>Akrolein</b>	<b>Benzaldehyd</b>	<b>Butyraldehyd</b>	<b>Propionaldehyd</b>
Rychlost vzorkování Q [ml·min <sup>-1</sup> ]	97,4	82,7	38,4	32,5	90,5	10,8	38,4
Naměřená koncentrace c [μg·m <sup>-3</sup> ]	1,45	-	-	-	-	-	-
Rychlost vzorkování Q <sub>298</sub> [ml·min <sup>-1</sup> ]	99	84	39	33	92	11	39
Čas expozice t [min]	5670						

*Tabulka 18 Etapa 3 - odběrové místo č. 3*

	<b>Formaldehyd</b>	<b>Acetaldehyd</b>	<b>Aceton</b>	<b>Akrolein</b>	<b>Benzaldehyd</b>	<b>Butyraldehyd</b>	<b>Propionaldehyd</b>
Rychlost vzorkování Q [ml·min <sup>-1</sup> ]	97,4	82,7	38,4	32,5	90,5	10,8	38,4
Naměřená koncentrace c [μg·m <sup>-3</sup> ]	1,45	-	-	-	-	-	-
Rychlost vzorkování Q <sub>298</sub> [ml·min <sup>-1</sup> ]	99	84	39	33	92	11	39
Čas expozice t [min]	5670						

V etapě 3 byl kvantifikován pouze formaldehyd, a to v koncentracích od 1,09 do 1,45 μg·m<sup>-3</sup>.

## 4 ZÁVĚR

Cílem mé teoretické části práce bylo stručně popsat jejich vlastnosti karbonylových sloučenin a shrnout metody jejich stanovení. V experimentální části bylo úkolem stanovit obsah zdraví škodlivých aldehydů v obci Častolovice na třech vybraných místech.

Odběr vzorků pro analýzu probíhal ve spolupráci s firmou Saint-Gobain Construction Products CZ, a.s. První odběrové místo se nacházelo v blízkosti firmy, kde se předpokládala nejvyšší koncentrace polutantů. Druhým místem byl rodinný dům, jehož obyvatelka si několikrát stěžovala na zápach údajně pocházející ze zmiňované firmy. V areálu MŠ a ZŠ byl vzorkovač umístěn proto, aby se vyloučila možnost negativního vlivu látek na zdraví dětí. Práce s difúzním vzorkovačem byla velmi jednoduchá. Po vložení sorpční patrony do difúzního tělesa byl vzorkovač našroubován na nosnou desku, která byla poté umístěna do ochranného boxu. Příprava vzorků k analýze byla rychlá a nenáročná. Spočívala ve vymytí získaného derivátu acetonitrilem.

Pro analýzu byla vybrána vysokoúčinná kapalinová chromatografie s obrácenými fázemi. Pro vyhodnocení byla použita metoda kalibrační křivky. Při samotném výpočtu koncentrací látek ve vzorcích se braly v úvahu i meteorologické podmínky v době odběru vzorků, a to zejména teplota, která má vliv na rychlost vzorkování.

V prvním týdnu měření se ve všech vzorcích vyskytoval formaldehyd, acetaldehyd a aceton. Je zajímavé, že nevyšší koncentrace látek se nacházela u rodinného domu. Podle mého názoru může být tato skutečnost spojená se směrem větru, umístěním v blízkosti firmy a také vyšší nadmořskou výškou vzhledem k dalším odběrovým místům. Ve druhé etapě měření však žádné látky kvantifikovány nebyly. Při posledním odběru byl zachycen pouze formaldehyd, jehož koncentrace v blízkosti firmy byla nižší než u ostatních míst.

Státní zdravotní ústav v Praze stanovil referenční hmotnostní koncentraci pro formaldehyd  $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . Z naměřených výsledků tak vyplývá, že i když byla tato látka v ovzduší nalezena, její množství nepřekračuje limitní mez. Z důvodu závislosti meteorologických podmínek na vzorkování a výskytu polutantů bych ale doporučila další odběry vzorků i v jiných částech roku.

## 5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ORGANICKÁ CHEMIE: Karbonylové sloučeniny. *Moje chemie* [online]. Dostupné z: [http://www.mojechemie.cz/Organická\\_Chemie:Karbonylové\\_sloučeniny\\_\(aldehydy,ketony\)](http://www.mojechemie.cz/Organická_Chemie:Karbonylové_sloučeniny_(aldehydy,ketony))
- [2] CZAPLICKA, JAWOREK a WOCHNIK. Determination of aldehydes in wet deposition. *Archives of environmental protection* [online]. 2014, **40**(2), 21-31. Dostupné z: 10.2478/aep-2014-0011
- [3] PATNAIK, PRADYOT. Handbook of Environmental Analysis, CRC Press, 2010. ProQuest Ebook Central. Dostupné z: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/upce-ebooks/detail.action?docID=589926>
- [4] VEČEŘA, GASPARIČ a kol. *Chemické tabulky organických sloučenin*. Praha: SNTL, 1975. ISBN 04-606-75
- [5] U.S. National Library of Medicine. *Database*. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- [6] FORMALDEHYD. *Technické materiály na bázi dřeva, ČZU* [online]. Dostupné z: <http://fld.czu.cz/~bohm/formaldehyd.htm>
- [7] ROVIRA, JOAQUIM a kol. Human health risks of formaldehyde indoor levels: An issue of concern. *Journal of environmental science and health*. 2016, **51**(4), 357 - 363. Dostupné z: 10.1080/10934529.2015.1109411
- [8] 6/2003 Sb. *Stanovení hygienických limitů chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů pro vnitřní prostředí obytných místností některých staveb*. Praha, Státní zdravotní ústav. 2003
- [9] CHÝLKOVÁ, ŠELEŠOVSKÁ a kol. *Ekoanalýza I*. Univerzita Pardubice, 2013. ISBN 978-80-7395-600-4.

- [10] KAZMAROVÁ a VELICKÁ. *Jsou problémy s formaldehydem minulostí?: Prezentace* [online]. Státní zdravotní ústav. Dostupné z: [http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/ovzdusi/konz\\_dny\\_a\\_seminare/2010/08\\_formaldehyd\\_2010.pdf](http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/ovzdusi/konz_dny_a_seminare/2010/08_formaldehyd_2010.pdf)
- [11] FERUS, CIHELKA a kol. Formaldehyd v životním prostředí – Stanovení formaldehydu metodou laserové a fotoakustické detekce. *Chemické listy* [online]. 2008, **102**(6), 417-426. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008\\_06\\_417-426.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_06_417-426.pdf)
- [12] MOLÍN, PŘIBIL a kol. Pasivní dozimetrie. *Chemické listy* [online]. 1998, **92**(10), 784-788. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998\\_10\\_784-788.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998_10_784-788.pdf)
- [13] HAVRÁNKOVÁ, HAVRÁNEK a kol. Electronic personal dosimetry as a tool for the personal protection on response of parts of the integrate rescue system. *The science for population protection* [online]. 2012, (3). Dostupné z: [http://www.population-protection.eu/attachments/043\\_vol4n3\\_havrankova\\_havranek\\_karda\\_navratil\\_brehovska.pdf](http://www.population-protection.eu/attachments/043_vol4n3_havrankova_havranek_karda_navratil_brehovska.pdf)
- [14] Radiello® Diffusive sampling systém, brožura, Sigma – Aldrich Co.
- [15] [www.radiello.com](http://www.radiello.com) (staženo 17. 6. 2017)
- [16] SABAZIOTIS, GALINOS a kol. Indoor air quality in residences at the city of Kozani, Greece: Effects of the house location. *Fresenius environmental bulletin* [online]. 2017, **26**(1), 255-262. ISSN 1018-4619.
- [17] EAL – Exposmeter Lipophilic for air serie samplers. *Labicom* [online]. Dostupné z: <https://www.labicom.cz/cogwpspogd/uploads/2016/06/EAL.pdf>
- [18] MOTYKA, MIKUŠKA a kol. Přehled stanovení formaldehydu a dalších karbonylových sloučenin v ovzduší. *Chemické listy* [online]. 2005, **99**(1), 13-20. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2005\\_01\\_13-20.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2005_01_13-20.pdf)

- [19] FRANCO a kol. Retrievals of formaldehyde from ground-based FTIR and MAX-DOAS observations at the Jungfraujoch station and comparisons with GEOS-Chem and IMAGES model simulations. *Atmospheric measurement techniques* [online]. 2015, **8**(4), 1733-1756. Dostupné z: 10.5194/amt-8-1733-2015
- [20] FRIED, WALEGA a kol. Formaldehyde over North America and the North Atlantic during the summer 2004 INTEX campaign: Methods, observed distributions, and measurement-model comparisons. *Journal of geophysical research-atmospheres* [online]. 2008, **113**(D10). Dostupné z: 10.1029/2007JD009185
- [21] BRANDÃO, PEDRO a kol. Gas-diffusion microextraction coupled with spectrophotometry for the determination of formaldehyde in cork agglomerates. *Analytical and bioanalytical chemistry* [online]. 2017, **409**(11), 2885-2892. Dostupné z: 10.1007/s00216-017-0233-x
- [22] WENHONG LUO, HUI LI a kol. Determination of formaldehyde in blood plasma by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* [online]. 2001, **753**(2), 253-257. Dostupné z: 10.1016/S0378-4347(00)00552-1
- [23] KANWAL, MA a kol. A Flow-Injection Chemiluminescence Determination of Formaldehyde in Textiles. *Spectroscopy letters* [online]. 2010, **43**(2), 84-90. Dostupné z: 10.1080/00387010903278275
- [24] <https://chemistry.stackexchange.com/questions/18481/why-doesnt-the-bradys-test-2-4-dnph-work-on-carboxylic-acids> (staženo 27. 6. 2017, upraveno)
- [25] YILMAZ, ASCI a kol. Simple high-performance liquid chromatography method for formaldehyde determination in human tissue through derivatization with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Journal of separation science* [online]. 2016, **39**(15), 2963-2969. Dostupné z: 10.1002/jssc.201600345



- [26] LUI, CHAN a kol. Seasonal behavior of carbonyls and source characterization of formaldehyde (HCHO) in ambient air. *Atmospheric Environment* [online]. 2017, **152**, 51-60. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.004>
- [27] HIGASHIKUBO, MIYAUCHI a kol. Assessment of workplace air concentrations of formaldehyde during and before working hours in medical facilities. *Industrial health* [online]. 2017, **55**(2), 192-198.
- [28] DONEGATTI, TIAGO a kol. Derivatizing assay for the determination of aldehydes using micellar electrokinetic chromatography CE and CEC. *Electrophoresis* [online]. 2017, **38**(7), 1068-1074. Dostupné z: 10.1002/elps.201600483
- [29] PREMARATNE, GAYAN a kol. Pyrenyl carbon nanostructures for ultrasensitive measurements of formaldehyde in urine. *Analytica chimica acta* [online]. 2017, **970**, 23-29. Dostupné z: 10.1016/j.aca.2017.03.032
- [30] CIHELKA, MATULKOVA a kol. Laser diode photoacoustic and FTIR laser spectroscopy of formaldehyde in the 2.3  $\mu\text{m}$  and 3.5  $\mu\text{m}$  spectral range. *Journal of molecular spectroscopy* [online]. 2009, **526**(1), 68-74. Dostupné z: 10.1016/j.jms.2009.01.017
- [31] [www.mapy.cz](http://www.mapy.cz) (staženo 27. 6. 2017, upraveno)