

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie



Jan Hlávka

**Stanovení vybraných prvků v čajích
a materiálu sáčků**

Determination of selected elements in tea samples
and bag materials

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Eliška Nováková, Ph.D.

Praha 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně, a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu. Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 10.06.2021

podpis:

Poděkování

Chtěl bych touto cestou poděkovat RNDr. Elišce Novákové, Ph.D. za odborné vedení, vstřícnost, obětavost a také trpělivost při měření a zpracování této bakalářské práce. Dále bych také rád poděkoval rodině za trpělivost při psaní této práce a také slečně Andree Čudové za inspirativní a podnětné návrhy.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá stanovením antimonu (Sb) v materiálech, ze kterých jsou vyráběny moderní čajové sáčky pyramidového typu. Možná přítomnost antimonu v těchto materiálech, jako jsou polyethylentereftalát (PET) či směsné materiály, je způsobena jeho použitím jako katalyzátoru právě při výrobě polyethylentereftalátu. Cílem této bakalářské práce bylo ověření, zda se antimon v materiálu pyramidových sáčků vyskytuje a zda se v případě vyšší koncentrace uvolňuje do konzumovaného nápoje a může tedy ohrožovat zdraví konzumentů.

Současně bylo zjišťováno, zda čajové lístky neobsahují také jiné toxické prvky, z nichž některé mohou být důsledkem technik intenzivní zemědělské produkce v rámci ochrany před škůdci nebo se mohou vyskytovat v průmyslových hnojivech.

V této práci byl zkoumán obsah As, Cd, Cu, Sb a Zn v čajových lístcích prodávaných v pyramidových sáčcích zakoupených v české obchodní síti a současně byl sledován obsah Sb v materiálu těchto sáčků. Použitá metodika zahrnovala rozklad vzorků v mikrovlnném rozkladném zařízení a analýzu složení vzniklých roztoků metodou ICP-MS. Zjištěné obsahy zkoumaných prvků byly vyjádřeny jako obsah prvku ve vzorku v suchém stavu a byly porovnány s dostupnou literaturou.

Bylo zjištěno, že se vyšší koncentrace Sb byly stanoveny, z celkově devíti vzorků čajových sáčků, pouze u dvou z nich, a to u značky čaje Lord Nelson. Tyto vzorky byly podrobeny experimentu, zda se Sb neuvolňuje do výluhu čaje. Výsledek testu byl negativní. Hodnoty koncentrací Sb u zbylých vzorků sáčků se nacházely pod mezí detekce. Dále při analýze samotných čajů byl obsah Cu nejvyšší v zelených a černých čajích a nízký v bylinkových a ovocných čajích. Obsah Zn však nebyl tak variabilní jako obsah mědi. Zdá se, že čaje s nižším obsahem Cu současně obsahují více Zn. As nebyl nalezen v žádném ze vzorků. Hodnoty koncentrací Cd se pohybovaly převážně řádově v setinách $\mu\text{g g}^{-1}$ vzorku nebo se nacházely pod mezí detekce.

Klíčová slova

Těžké kovy, antimon, arsen, zinek, kadmium, měď, *Camellia sinensis*, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, mikrovlnný rozklad

Abstract

This bachelor thesis is dealing with determination of antimony in materials modern pyramid-shape tea bags. Possible presence of antimony in these materials, e.g. polyethylene terephthalate (PET) or mixed materials, is caused by using it like catalyst in production of polyethylene terphthalete. The goal of this bachelor thesis is the verification of hypothesis, that antimony is present in materials of pyramide tea bags and that it is released to consumed drink, if higher concentration of antimony is present, and that it could pose a health risk to the consumer.

At the same time, I studied if tea leaves are contaminated by other toxic elements, from which some can result from intesive agricultural production. They can be used as pesticides or be presnet in industrial fertilizers.

In this thesis I examined the content of As, Cd, Cu, Sb and Zn in tea leaves sold in pyramide bags. These pyramide bags were purchased in local supermarkets and shops. The content of Sb in bags was determined too. The applied method included the decomposition of samples in a microwave decomposition device and analysis of the composition of the resulting solution by the ICP-MS method. Determined contents of the investigated elements were expressed like content of element in the sample in dry mass and the results were compared with the available literature.

High concentrations of Sb were found in two out of nine tested teabags specifically of Lord Nelson brand. I tested, whether the Sb is released from teabags into tea extracts. Results of this analysis were negative. The concentration values of Sb were found under the detection level. The content of Cu in tea samples was measured next. The highest concentration of Cu was determined in green and black teas. In contrast, the content of Cu in herbal and fruit teas was low. The content of Zn was not as variable as the content of copper. It seems that the teas with lower content of Cu have also higher amount of Zn. Arsenic was not found in any sample. Values of concentration of Cd were found around hundredths of microgram per one gram of sample or were under the detection level.

Key words

Heavy metals, antimony, arsenic, zinc, cadmium, copper, *Camellia sinensis*, inductively coupled plasma mass spectrometry, microwave decomposition

Seznam zkratek a symbolů

ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
PVC	polyvinylchlorid
PET	polyethyltereftalát
PP	polypropylen
PE	polyethylen
<i>m</i>	hmotnost
<i>z</i>	náboj

Obsah

Obsah.....	7
1. Cíl práce.....	9
2. Teoretická část.....	10
2.1. Čaj a čajový sáček.....	10
2.2. Stanovované prvky a jejich toxicita.....	10
2.2.1. Antimon.....	10
2.2.2. Arsen.....	11
2.2.3. Kadmium.....	11
2.2.4. Měď.....	12
2.2.5. Zinek.....	12
2.3. Obsahy stanovovaných prvků v čajích a sáčcích na základě literární rešerše 12	
2.3.1. Obsah antimonu.....	12
2.3.2. Obsah arsenu, kadmia, mědi a zinku.....	13
2.4. ICP-MS.....	15
2.4.1. Součásti hmotnostního spektrometru.....	15
2.5. Mikrovlnný rozklad.....	18
3. Experimentální část.....	19
3.1. Seznam použitých chemikálií.....	19
3.2. Přístroje a programy.....	19
3.3. Postup.....	19
3.3.1. Stanovení antimonu v čajových sáčcích.....	19
3.3.2. Stanovení mědi, zinku, arsenu a kadmia v čajích.....	20
3.3.3. Stanovení analytů v referenčním materiálu.....	20
3.3.4. Příprava směsných standardů pro měření s ICP-MS.....	21
4. Výsledky a diskuse.....	22
4.1. Limity detekce pro stanovované prvky.....	22
4.2. Výsledky stanovení antimonu v čajových sáčcích a čajových výluzích.....	23

4.3. Výsledky stanovení mědi, zinku, arsenu, kadmia a antimonu v rozložených vzorcích čajů	25
4.4. Analýza certifikovaného referenčního materiálu	28
5. Závěr	30
6. Použité informační zdroje	31

1. Cíl práce

Cílem práce bylo zjistit, do jaké míry se z plastových materiálů používaných pro výrobu moderních pyramidových čajových sáčků uvolňují sloučeniny antimonu používané při produkci plastových materiálů. Dále bylo zjišťováno, zda se přítomný Sb vyskytuje v samotném čaji nebo pochází z materiálu sáčku a zda se může při přípravě uvolňovat do konzumovaného nápoje. Současně bylo zjišťováno, zda čajové lístky neobsahují také jiné toxické prvky, z nichž některé mohou být důsledkem technik intenzivní zemědělské produkce v rámci ochrany před škůdci (Cu, As) nebo se vyskytují v průmyslových hnojivech (Cd). Vzhledem k požadavkům na dosažení nízkých limitů detekce a stanovení vícero prvků současně byla pro tato stanovení využita instrumentální technika ICP-MS.

2. Teoretická část

2.1. Čaj a čajový sáček

Čaj je nápoj připravovaný z listů rostliny Čajovníku čínského (*Camellia sinensis*). Historie pití čaje má pravděpodobně původ v Číně před více než 3000 lety. Po většinu historie převažovalo spařování a louhování volných čajových lístků. Během staletí se ale pití čaje rozšířilo po celém světě. Například ve Velké Británii se stal čaj velice populárním v 17. století. Čajové sáčky však začaly být využívány až po II. světové válce. [1] V dnešní době jsou čaje převážně baleny do sáčků z různých materiálů jako jsou celulóza, polyethylentereftalát (PET) a směsné materiály celulózy modifikované plastovými polymery (nylon, polypropylen, PET). [7] Velkým hitem jsou především sáčky pyramidového typu, které mají poskytovat větší prostor pro vyluhování čajových lístků. Tyto sáčky se kvůli požadavkům na pevnost připravují především z polyethylentereftalátu (PET) nebo směsných materiálů. Sám PET při vyluhování čaje není pro člověka nijak nebezpečný. Nebezpečné jsou však sloučeniny antimonu, které se využívají jako katalyzátory při jeho výrobě. Tyto sloučeniny se mohou z PET uvolňovat do čajových výluhů, čímž vzniká nebezpečí intoxikace sloučeninami antimonu. [1]

Optimální podmínky pro pěstování čajovníku vyžadují velké množství srážek a kyselou půdu. Tyto podmínky podporují biodostupnost těžkých kovů jako jsou arsen, zinek, kadmium a měď, které tak mohou být absorbovány rostlinou a dostat se až do výsledného produktu – čajového nápoje. Tyto toxické těžké kovy se do půdy mohou dostat jak z podloží různými průsaky, tak i úmyslným hnojením fosfátovými hnojivými (např. Cd) nebo v rámci ochrany před škůdci (např. As). [1, 15]

2.2. Stanovované prvky a jejich toxicita

2.2.1. Antimon

U člověka vystaveného antimonu může dojít k žaludečním potížím (zvracení, průjem) či k poškození plic a srdce. U žen může vyvolat předčasný porod či dokonce potrat. Při testech na zvířatech bylo následkem působení poškození jater, ledvin, plic, srdce nebo očí. Nebezpečnými sloučeninami antimonu jsou například oxid antimonitý (pravděpodobný karcinogen) a sulfid antimonitý (karcinogen). [2, 16]

2.2.2. Arsen

Arsen patří mezi nejtoxičtější kovy. V běžném okolním životním prostředí se všichni setkáváme s určitou nízkou expozicí arsenem. Vyšší dávky mohou však organismus poškodit. Toxicita arsenu závisí na jeho oxidačním stupni. Sloučeniny As^{III} jsou asi 5x až 20x toxičtější než As^{V} . Elementární arsen není toxický. Velmi jedovaté jsou především některé jeho sloučeniny. Z toxikologického hlediska k nejvýznamnějším patří oxid arsenitý (smrtná dávka pro člověka je 60-200 mg) a arsenovodík. Akutní otrava po požití oxidu arsenitého se projevuje kovovou chutí v ústech a škrábáním a pálením v hltanu. Následuje úporné zvracení a prudké bolesti v břiše. Následují křeče, anurie, nepravidelný tep, paralýza a smrt. Arsen je klasifikován jako prokázaný lidský karcinogen a mutagen. Dále může způsobovat dermatologické změny na pokožce, ekzémy a alergii, zvyšuje výskyt cévních chorob, chorob srdce či výskyt potratů. Patří mezi nervové kumulativní jedy. [3, 16, 29]

2.2.3. Kadmium

Kadmium je vysoce toxický kov. Způsobuje inhibici mnoha enzymů tím, že se váže na sulfanylové skupiny nebo kompetuje s biogenními prvky jako je železo, zinek a měď. Zasahuje také do metabolismu sacharidů. Pro toxicitu kadmia je rozhodující cesta vstupu. Kadmium se do našeho těla dostává například navázané na malých částicích prachu dýchacími cestami či zažívacím traktem při polykání hlenu. V plicích se kadmium vstřebává z 10–40 % (v závislosti na chemické formě). Páry kadmia se absorbují až z 50 %. V trávicím traktu se váže až 29 % kadmia. Denní příjem se pohybuje okolo 50 μg . V organismu se kadmium eliminuje velice pomalu. V lidské těle se hromadí především v ledvinách a játrech. I velmi malý příjem může vést k selhání ledvin. Nejvíce kadmia se nachází v játrech, kde je při syntéze methalothioneinu vázáno 80–90 % Cd, které již nemůže negativně působit na organismus. Kadmium se může také nacházet v malé míře v krvi, kde je nebezpečné pro vyvíjející se plod v těle matky. Kadmium i kademnatý ion má silný emetický účinek, takže po požití akutně toxických dávek se zpravidla značná část vyzvrací a absorbuje se jen menší podíl. Smrtná dávka se při požití udává v rozmezí od 0,3 do 8,9 g. Nebezpečnější je však inhalace prachu a dýmu. Smrtná koncentrace pro člověka je 40-50 mg/m^3 po dobu 1 h nebo asi 9 mg/m^3 po dobu 5 hodin. [4, 16, 29]

2.2.4. Měď

Měď je ve stopové koncentraci pro živé organismy velmi důležitá. Doporučenou denní dávkou pro člověka je 1-2 mg. Nepřiměřeně vysoký příjem mědi může však vést ke vzniku mnoha závažných onemocnění. Jsou to například poškození jater a ledvin nebo vznik anémie. Extrémně vysoké dávky mědi mohou způsobit dokonce i smrt. Naopak nedostatek může vést ke zpomalení duševního vývoje, či má také vliv na chod metabolismu cukrů, vypadávání vlasů, řidnutí kostí nebo podobně jako při nadměrném příjmu může vzniknout anémie. Ve vzácnějších případech se u lidí může objevit porucha metabolismu zpracování mědi, která se projevuje, buď sníženou schopností absorbovat měď (Menkeho choroba), či se jí naopak zbavovat (Wilsonova choroba). [5, 16]

2.2.5. Zinek

Zinek je nezbytným prvkem jako součást řady enzymů, významný je pro funkci imunitního systému a jako součást antioxidantních procesů. Doporučená denní dávka zinku je 15 mg/den u mužů a 12 mg/den u žen. Nedostatek může způsobovat například zpoždění růstu, pohlavní dozrávání s projevy dermatitidy či anorexii. Pokud však dojde ke krátkce trvajícím požití velkého množství zinku, může dojít k žaludečním křečím, nevolnostem či ke zvracení. Konzumace vysokých koncentrací zinku po dobu několika měsíců může způsobovat anemii a poškození slinivky. Při expozici člověka částicím ZnO ve vdechovaném vzduchu dochází k tzv. nemoci slévačů, která vzniká při koncentracích vyšších než 15 mg/m³ ve vzduchu. Příčinou této nemoci je alergická reakce na bílkoviny denaturované působením dýmů ZnO. Mezi symptomy patří sucho a kovová chuť v ústech, zvýšená teplota, žaludeční nevolnost, svalový třes či bolest kloubů. Dávka 1 až 2 g ZnSO₄ vyvolává zvracení. Chronická otrava u člověka nebyla popsána. [6, 16]

2.3. Obsahy stanovovaných prvků v čajích a sáčcích na základě literární rešerše

2.3.1. Obsah antimonu

Syntéza PET sestává z několika kroků a při druhém kroku polymerizace se jako katalyzátor přidává oxid antimonitý nebo octan antimonitý. [17-19] Detailně se souvislosti mezi materiálem sáčku a obsahem Sb ve výsledném nápoji věnuje studie

společnosti SHIMADZU s názvem „Determination of antimony in breakfast tea using spectroscopic method“. Tento článek podává následující informace o obsahu antimonu ve výluzích pro tři typy čajových sáčků z rozdílných materiálů. Analýza byla provedena technikami infračervené spektrometrie (analýza materiálu sáčku), rentgenové fluorescenční spektrometrie a optické emisní spektrometrie (stanovení obsahu prvků). Samotný čaj byl pro tato měření vždy odstraněn ze sáčků, aby bylo možné vyhodnotit, ze kterého materiálu se uvolňuje největší množství antimonu. Každý ze vzorků materiálu byl při simulaci louhování vařen ve 200 ml vody z vodovodu po dobu 5 minut. Výsledky koncentrací antimonu v jednotlivých výluzích byly následující:

Tabulka 1 - Koncentrace antimonu ve výluzích k materiálu čajového sáčku

Materiál sáčku	Koncentrace antimonu [$\mu\text{g l}^{-1}$]
Celulóza s vrstvou PET	$1,8 \pm 0,5$
PET s hrubými oky	$2,8 \pm 0,3$
PET s velmi jemnou strukturou	$8,5 \pm 0,8$

První dva výsledky jsou v přijatelném rozmezí, jelikož voda z vodovodu může obsahovat až 3 $\mu\text{g/l}$ antimonu. Koncentrace antimonu v PET s velmi jemnou strukturou však byla vyšší. Povrch tohoto materiálu je například mnohem větší než u PET s hrubými oky. Celulózový sáček s vrstvou PET má sice také velký povrch, množství PET v tomto materiálu je poměrně nízké, schopnost antimonu se uvolňovat je tedy omezena. Pro PET s velmi jemnou strukturou byl se stejným množstvím vody z vodovodu a dobou vaření připraven výluh nyní i se samotným čajem. Ve výsledném výluhu byl obsah antimonu $15,4 \pm 0,5 \mu\text{g/l}$. Přítomnost různých typů sloučenin ve finálním výluhu zřejmě více namáhá povrch materiálu, čímž se zvyšuje uvolňování antimonu, protože v samotném čaji vylouhovaném bez sáčku bylo stanoveno pouze $2,3 \pm 0,1 \mu\text{g/l}$ Sb. [7]

2.3.2. Obsah arsenu, kadmia, mědi a zinku

Dle následujících článků byly zjištěny hodnoty koncentrací jednotlivých kovů ve výluzích čajů při již dříve provedených analýzách. Z těchto údajů je možné předpokládat, jakých hodnot by mohly námi naměřené hodnoty koncentrací jednotlivých prvků nabývat.

Hodnoty koncentrací arsenu se vždy pohybují v rámci desetin mikrogramů na jeden litr výluhu čaje, respektive desetin mg/kg v suchých čajových lístcích. Uváděné hodnoty koncentrací kadmia jsou řádově desítky až stovky mikrogramů na jeden kilogram suchého čaje, respektive desetiny až setiny $\mu\text{g l}^{-1}$ v čajovém výluhu. Hodnoty koncentrací pro měď i zinek činily řádově nízké desítky miligramů na jeden kilogram suchých čajových lístků

Tabulka 2 – Koncentrace stanovených prvků v sušených čajových lístcích a čajových výluzích uvedených v níže citovaných člancích

As	Cd	Cu	Zn	Jednotka	Poznámka	Zdroj
0,14 –						
0,88	< 0,06	N	N	$\mu\text{g l}^{-1}$	Louhování 3-4 min	[1]
N	0,05	40,03	N	$\mu\text{g l}^{-1}$	Louhování 15 min	[21]
0,15 ±	0,058 ±				Mikrovlnný	
0,03	0,029	16,5 ± 0,3	N	mg kg^{-1}	rozklad, HNO_3	[22]
0,43	0,17	43,18	N	$\mu\text{g l}^{-1}$	Louhování 5 min	[22]
					Mikrovlnný	
N	N	12,4 ± 0,5	21,5 ± 1,0	mg kg^{-1}	rozklad, HNO_3 + HCl + HF	[23]
					Mikrovlnný	
N	0,08	27,53	N	mg kg^{-1}	rozklad, HNO_3 + H_2O_2	[24]
	0,01 ±	1,97 ±	3,69 ±		Rozklad na suché	
N	0,004	0,30	1,14	$\text{mg}/100\text{ g}$	cestě (zpopelnění)	[8]
					Mikrovlnný	
	0,049 ±				rozklad ultračistou	
N	0,036	18,7 ± 6,3	24,4 ± 7,7	mg kg^{-1}	HNO_3	[9]
					Mikrovlnný	
	0,1731 ±	26,154 ±			rozklad, HNO_3 +	
N	0,1521	3,696	N	mg kg^{-1}	H_2O_2	[10]
					Mikrovlnný	
					rozklad, HNO_3 +	
N	N	13,2 ± 0,3	18,5 ± 1,4	$\mu\text{g g}^{-1}$	H_2O_2	[25]
					Rozklad HNO_3 za	
	0,46 –				atmosférického	
N	0,77	19,8 –52,1	21,2 –33,1	$\mu\text{g g}^{-1}$	tlaku	[26]

N - neuvedeno

2.4. ICP-MS

Hmotnostní spektrometrie nabízí při anorganické analýze spousty výhod, především poměrně jednoduchá spektra ve srovnání s atomovými emisními spektry, čímž se snižuje riziko interferencí, a nízkou mez detekce. Ideální iontový zdroj pro anorganickou hmotnostní spektroskopii by měl zaručovat kompletní disociaci vzorku při současném zachování vysokého podílu jednonásobně nabitých iontů. Nejčastějším iontovým zdrojem je indukčně vázané plazma.

Výhodami hmotnostní spektrometrie s využitím indukčně vázaného plazmatu jsou především velice nízké limity detekce dosahované pro většinu prvků periodické soustavy a možnost stanovení více prvků současně. Jedná se o tzv. multiprvkovou metodu. Tato metoda slouží jak ke kvalitativní, tak i ke kvantitativní analýze. Nevýhodou je nízká odolnost vůči vysokým koncentracím solí schopným zanášet instrumentaci a vysokým koncentracím organických látek snižujících účinnost disociace a ionizace. Tento problém lze ovšem velmi snadno řešit ředěním vzorků.

Metoda ICP-MS našla díky své citlivosti a multiprvkovému charakteru uplatnění ve všech oblastech prvkové analýzy. Využívá se například k rozborům vod, v metalurgii, geologii, analýze vzorků životního prostředí či v medicíně. [11, 12]

2.4.1. Součásti hmotnostního spektrometru

Hmotnostní spektrometr je přístroj schopný převést analyty na ionty v plynném skupenství, rozdělit je na základě poměru m/z a zobrazit výsledek v podobě hmotnostního spektra. Molekuly analytu jsou nejprve převedeny na ionizované částice dodáním energie. Vzniklé ionty se rozdělí na základě poměru m/z a dopadají na převodník, kde je počet iontů převeden na elektrický signál

Tvorba aerosolu je obvykle zajišťována pneumatickým zmlžovačem různých konstrukcí (např. koncentrickým nebo pravouhlým). Aerosol vzniká působením kinetické energie pracovního plynu (argonu) vytékajícího z trysky rychlostí podstatně vyšší, než je rychlost proudění kapaliny, která je k jejímu ústí přiváděna, a to buď nuceně nebo přímo sacím efektem plynové trysky. Tím dochází k porušení soudržnosti kapaliny a jejímu trhání na malé kapičky. Transport vzorku může být zajišťován také peristaltickým čerpadlem, což přináší řadu výhod, které vedou

k eliminaci transportních interferencí, jako jsou vliv viskozity a povrchového napětí vzorku, délka přívodní kapiláry ke vzorku a rozdíl tlaků na obou koncích přívodní kapiláry. Další výhodou je, že průtok vzorku a argonu je možné regulovat samostatně. Zvýšením otáček čerpadla je možno zkrátit dobu promývání. Aerosol vzniklý ve zmlžovači má širokou škálu velikostí částic a obsahuje vysoký podíl částic s příliš vysokým průměrem. Ideální aerosol by měl obsahovat částice s průměrem, jež je menší než 10 μm a s úzkou distribucí velikosti. Pro vznik takového aerosolu slouží různé typy mlžných komor, např. dvouplášťová Scottova mlžná komora. Takováto komora je zhotovena z plastu, jenž je rezistentní vůči běžným chemikáliím, včetně kyseliny fluorovodíkové a organickým rozpouštědlům. Část velkých částic se tříští vlivem nárazu na zakončení komory. K oddělení dalších částic s vysokým průměrem dochází vlivem gravitace a turbulencí v proudu aerosolu. V komoře vzniká odpadní kapalina, která musí být odsávána, například druhým kanálem peristaltického čerpadla.

V praxi se nejčastěji využívá argonové plazma. Plazmová hlavice je tvořena dvěma křemennými koncentrickými trubicemi a křemenným nebo korundovým injektorem, který prochází právě středem těchto dvou trubic. Injektorem je přiváděn aerosol vzorku a argonu. Vnější křemennou trubicí je přiváděn argon o průtoku 10–20 l/min. Jeho funkcí je chránit stěny trubice a je současně zdrojem pro plazma. Průtok argonu vnitřní křemennou trubicí je 0,5 – 1,5 l/min. Jeho úkolem je chránit špičku injektoru před horkým plazmatem. Energie, jež je nutná ke vzniku plazmatu, je vytvářena působením vysokofrekvenčního elektromagnetického pole (24 nebo 40 MHz). Toto elektromagnetické pole je vytvářeno indukční cívkou, která je umístěna právě okolo plazmové hlavice. Přivedený příkon energie bývá v rozmezí 700–1600 W. Plazmový útvar má tvar prstence. Teplota v nejteplejší části prstence (indukční zóna) dosahuje až 10 000 K. Argon nesoucí zmlžený vzorek proráží středem prstence, tzv. analytický kanál, ve kterém je dosahována teplota okolo 5 000 K.

Zařízení zajišťující odběr iontů z plazmového výboje, jenž pracuje za atmosférického tlaku, do vakuové části hmotnostního spektrometru je nejnáročnější částí celého přístroje. Iontový paprsek je třeba zavést do hmotnostního analyzátoru pracujícího za velice nízkého tlaku plynu (10^{-4} Pa). K tomu slouží interface sestávající ze dvou konusů vyrobených z niklu nebo z platiny. Materiál musí mít velkou tepelnou a elektrickou vodivost. Vakua je dosahováno pomocí turbomolekulární pumpy. Pro vstup do vakuové části přístroje je iontový paprsek usměrňován pomocí iontové optiky do hmotnostního analyzátoru. Iontová optika se skládá z fotonové zarážky, která zabraňuje fotonům emitovaným v plazmatu ve vstupu na detektor. Průchod

fotonů je nežádoucí, protože by omezoval citlivost a měřicí rozsah detektoru. Iontová čočka je tvořena jednou nebo dvěma elektrodami tvaru dutého válce. Elektrické pole elektrod vychyluje dráhu iontů, čímž do iontového filtru přivádí pouze ionty s úzkým rozdělením kinetické energie. Neutrální atomy do hmotnostního analyzátoru také neprojdou.

Hmotnostní analyzátor separuje procházející ionty na základě jejich poměru hmotnosti a náboje (m/z), pro jednu nabitě ionty tedy platí, že je separuje na základě hmotnosti. Ve většině přístrojů ICP-MS je využíván kvadrupólový analyzátor. Jde o čtyři kovové nebo pokovené tyče kruhového nebo hyperbolického průřezu. Všechny tyče jsou umístěny rovnoběžně ve stejné vzdálenosti od osy analyzátoru. Dvě tyče, jež leží proti sobě jsou navzájem spojeny a je na ně přivedeno stejnosměrné a střídavé napětí. Kladný pól stejnosměrného napětí je přiváděn na jeden pár tyčí a záporný pól je přiváděn na druhý pár tyčí. Střídavé napětí přivedené na oba páry má shodnou amplitudu, je však vzájemně fázově posunuto o 180° , každý z páru tyčí má tedy jiné znaménko. Rychlost iontů, které mají být navzájem separovány, je dána jejich energií a hmotností. Ionty během průletu mezi tyčemi analyzátoru oscilují. Při vhodné volbě velikosti stejnosměrného a střídavého napětí projdou analyzátozem pouze ionty se specifickým poměrem hmotnosti a náboje (m/z). Ostatní ionty se střetnou s některou z tyčí a následně se vybijí.

Kvadrupólový analyzátor iontů pracuje sekvenčně, rychlost je však tak rychlá, že měření je téměř možné považovat za simultánní. Minimální doba měření na jedné hodnotě m/z je teoreticky omezena dobou průletu iontů analyzátozem, jež je zhruba $20 \mu\text{s}$. Ve skutečnosti je minimální doba měření omezena rychlostí změny napětí na tyčích kvadrupólu. Používané zdroje napětí potřebují $50 \mu\text{s}$ až 1 ms k nastavení požadovaného napětí. Běžná hodnota doby měření pro kvantitativní analýzu dosahuje desítek až stovek milisekund. Vlastní měření je možné provádět ve dvou režimech. Buď se skenuje celý profil vzniklého hmotnostního píku, nebo se měří pouze vrchol píku. V obou těchto případech se zvolený výsek/výseky spektra proměřují mnohonásobně.

Detektory používané k detekci iontů (elektronové násobiče) pracují na podobném principu jako fotonásobiče v optické spektroskopii. Kation, který dopadne na citlivou vrstvu, vyrazí jeden nebo více sekundárních elektronů, jejichž počet je znásoben elektronovým násobičem. Výsledkem je diskrétní pulz obsahující okolo 10^8 elektronů. Tento pulz je zachycen a zpracován rychlým předzesilovačem. Následně je pak digitalizován. [11, 12, 26, 27]

2.5. Mikrovlnný rozklad

Pro stanovení prvků v biologických i jiných materiálech destruktivními technikami je rozklad vzorku významnou operací. Cílem je dosažení nejvhodnější konzistence vzorku a také zvýšení homogenity analytu. Mnoho analytických měřících technik vyžaduje vzorek ve formě roztoku.

Zařízení pro mikrovlnný rozklad umožňuje tlakový rozklad pevných vzorků či suspenzí s minimálním rizikem kontaminace. Mikrovlnný rozklad trvá řádově minuty až desítky minut. Mineralizace probíhá v uzavřeném systému, nemůže tedy docházet k úniku analytu během rozkladu. Součástí zařízení jsou snímače tlaku i teploty.

Rozklad se provádí v teflonových nebo křemenných nádobách o objemu 20 až 250 ml. Do rozkladné nádoby se nejprve převede navážka vzorku a přidá se k ní kyselina (nejčastěji HNO_3) nebo směs kyselin ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, HNO_3/HCl), případně směs HNO_3 a H_2O_2 . Přídavek H_2O_2 zvyšuje účinnost oxidace jakékoli organické hmoty přítomné ve vzorku a také způsobuje pokles produkce oxidu dusnatého. Rozkladná nádoba se následně uzavře a je řízeně ohřívána v zařízení mikrovlnami. Kyselina se v ní vaří za vysokého tlaku. Přitom dochází k rozkladu organických látek a rozpouštění anorganických složek vzorku. Výsledný roztok musí poté vychladnout a následně se musí odvětrat od oxidů dusíku vzniklých při rozkladu kyseliny dusičné. Anorganické látky, které nelze takto rozložit jsou například SiO_2 , TiO_2 či ZrO_2 . Pro jejich rozklad je nutno použít směsi kyselin obsahujících HF. [13, 14, 28, 30]

3. Experimentální část

3.1. Seznam použitých chemikálií

- Kyselina dusičná (67-69%) – ANALPURE, Analytika spol. s r.o.
- Kyselina chlorovodíková (34-37%) – ANALPURE, Analytika spol. s r.o.
- Peroxid vodíku (30%) - Analytika spol. s r.o.
- Směsný certifikovaný materiál obsahující 100 mg l⁻¹ 23 prvků ASTASOL MIX – AN9094MFN (5% kyselina dusičná; 0,2% kyselina fluorovodíková) použitý pro přípravu směsných kalibračních roztoků
- Certifikovaný referenční materiál ERM-CD 281 Rye Grass
- Certifikovaný referenční materiál BCR 679 Cabbage powder

3.2. Přístroje a programy

Mikrovlnný rozklad byl prováděn v rozkladném zařízení Speedwave Xpert od firmy Berghof (Německo). Rozklad byl proveden v nádobách z teflonu (typ DAP- 60). K analýze vzorků byl použit hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem ICP-MS 7900 od firmy Agilent (USA), měření byla prováděna s použitím kolizní cely plněné He.

3.3. Postup

3.3.1. Stanovení antimonu v čajových sáčkích

Ze sáčků jednotlivých typů čajů byl nejprve vysypán samotný čaj a odstraněn provázek sloužící pro vyndání čajového sáčku z hrnku. Sáček byl následně zvážen na analytických vahách s přesností na pět desetinných míst. Sáček byl poté rozstříhán na malé kousky a převeden do teflonových nádob mikrovlnného rozkladného zařízení. K rozstříhanému sáčku v nádobě byly přidány vždy 2 ml koncentrovaného peroxidu vodíku a 6 ml koncentrované kyseliny dusičné. Před upevněním nádob v rozkladném zařízení se nádoby s jednotlivými vzorky sáčků nechaly cca 20 minut stát. Pomocí již přednastaveného doporučeného programu pro rozklad vzorků v peroxidu vodíku a kyselině dusičné byly vzorky následně rozloženy. Jelikož u některých sáčků nedošlo k úplnému rozkladu, byla pro ně zvolena jiná rozkladná směs, a to 7 ml koncentrované kyseliny dusičné a 1 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Pro každou sérii rozkladů byly vždy připraveny dva slepé vzorky, které taktéž prošly rozkladným procesem a byly použity pro odečtení vlivu případné

kontaminace rozpouštědel. Vzniklé roztoky rozložených sáčků byly nejprve ochlazeny na laboratorní teplotu a následně převedeny do 50ml centrifugačních zkumavek s víčkem se závitkem, kde byly doplněny deionizovanou vodou na daný objem (20 ml nebo 50 ml). V jednotlivých vzorcích byla následně stanovena hodnota koncentrace antimonu pomocí přístroje ICP-MS.

3.3.2. Stanovení mědi, zinku, arsenu a kadmia v čajích

Čaj vysypaný ze sáčku byl nejprve zvážen a následně nadrcen v třetí porcelánové misce. Rozdrcený čaj byl následně přesypán do PE sáčků. Z těchto sáčků byly odebrány metodou vážení z rozdílu navážky (viz Tabulka 6) jednotlivých vzorků čajů. Ty byly převedeny do teflonových nádob rozkladného zařízení. K naváženým vzorkům byly přidány nejprve 4 ml koncentrované kyseliny dusičné. Roztoky se ponechaly stát do druhého dne v digestoři zakryté čistým filtračním papírem, aby mohlo dojít k částečnému rozkladu vlivem oxidačního působení HNO_3 a současně k dokonalému navlhčení rostlinného materiálu. Druhý den byly přidány opět 4 ml koncentrované kyseliny dusičné a vzorky se nechaly stát ještě 20 minut. Pak byly zavíčkované a následně rozloženy v mikrovlnném rozkladném zařízení. Pro každou sérii rozkladů byly vždy připraveny dva slepé vzorky, které taktéž prošly rozkladným procesem. Vzniklé roztoky byly nejprve ochlazeny na laboratorní teplotu, byly z nich odvětrány oxidy dusíku a následně byly roztoky převedeny do 50ml centrifugačních zkumavek s víčkem, kde byly doplněny deionizovanou vodou na daný objem (45 ml nebo 50 ml). V jednotlivých vzorcích byla následně stanovena hodnota koncentrace mědi, zinku, arsenu a kadmia pomocí přístroje ICP-MS.

3.3.3. Stanovení analytů v referenčním materiálu

Pro ověření, zda se stanovované prvky a především antimon při rozkladu neztrácí, byl proveden rozklad a analýza referenčního materiálu. Byly vybrány referenční materiály rostlinného původu ERM-CD Rye Grass a BCR 679 Cabbage powder. Obsahy Cu, Zn a Cd v těchto materiálech byly ve vhodných rozmezích, obsahy Sb a As byly naopak nízké a nemusely by být stanoveny s dostatečnou přesností. S ohledem na význam stanovení Sb v této práci bylo přikročeno k obohacení SRM přídatkem Sb. Bylo připraveno celkem šest roztoků, z toho dva slepé vzorky. Z dvojice vzorků byl vždy v jednom případě přidán přídatek Sb před rozkladem a ve druhém případě až po rozkladu. První dvojice roztoků byla připravena následovně: byly odváženy přibližně přesně 0,2 g ERM-CD 281 Rye Grass do každé teflonové

nádoby pro rozklad vzorku. K první z těchto navážek bylo nejprve přidáno 25 μl roztoku Sb o koncentraci 10 mg l^{-1} (odpovídá přídavku 250 μg Sb) a následně 8 ml koncentrované kyseliny dusičné. Ke druhé navážce bylo přidáno 8 ml koncentrované kyseliny dusičné. Druhá dvojice roztoků byla připravena analogicky. Byly odváženy přibližně přesně 0,2 g BCR 679 Cabbage powder do každé teflonové nádoby pro rozklad vzorku. K první navážce bylo nejprve přidáno 20 μl roztoku Sb o koncentraci 10 mg/l (odpovídá přídavku 200 μg Sb) a následně 8 ml koncentrované kyseliny dusičné. Ke druhé navážce bylo přidáno 8 ml koncentrované kyseliny dusičné. Slepé vzorky obsahovaly pouze koncentrovanou kyselinu dusičnou. Všechny roztoky prošly rozkladným procesem používaný pro rozklad čajů v mikrovlnném rozkladném zařízení. Vzniklé roztoky referenčních roztoků byly nejprve ochlazeny na laboratorní teplotu a následně převedeny do zkumavek s víčkem, kde byly k dosud neobohaceným vzorkům přidány přídavky Sb a roztoky byly doplněny deionizovanou vodou na daný objem (50 ml). V jednotlivých vzorcích referenčních materiálů byla pomocí ICP-MS stanovená koncentrace Cd, Cu, Zn a Sb.

3.3.4. Příprava směsných standardů pro měření s ICP-MS

Ze zásobního roztoku standardu ASTASOL MIX – AN9094MFN byl připraven pracovní roztok směsného standardu o koncentraci 1 mg l^{-1} . Ze tohoto roztoku byly ředěním připraveny roztoky o koncentracích 0, 2, 5, 10, 20, 50, 100 a 250 $\mu\text{g l}^{-1}$. Roztoky byly připravovány v 10ml odměrných baňkách. Ze pracovního roztoku bylo tedy postupně odpipetováno 0, 20, 50, 100, 200, 500, 1000, 2500 μl do jednotlivých odměrných baněk. Dále byl do každé baňky odpipetován 0,1 ml koncentrované kyseliny dusičné a objem byl doplněn po rysku deionizovanou vodou.

4. Výsledky a diskuse

Pro stanovení koncentrací výše uvedených prvků jak v samotném čaji, tak v čajových sáčkích byly použity následující značky čajů prodávané v pyramidových sáčkích. Vzorky byly rozkládány v duplikátech.

- Albert – jahody a jasmín (aromatizovaná směs zeleného a bílého čaje)
- Lipton – green tea – mandarin and orange (aromatizovaný zelený čaj)
- Vittotea – green tea (zelený čaj)
- Lord Nelson – melissa and lemon (aromatizovaný zelený čaj)
- Lord Nelson – trio blue fruits (ovocný čaj)
- Imprá Black – lemon (černý čaj)
- Imprá Black – blackberry (černý čaj)
- Vitasia bancha (zelený čaj)
- Vitasia genmaicha (zelený čaj s příměsí pražené rýže)
- English Tea Shop green – pomegranate (aromatizovaný zelený čaj)

4.1. Limity detekce pro stanovované prvky

Limity detekce byly stanoveny za pomoci slepých vzorků z rozkladů, nikoliv jako instrumentální limity detekce.

V šesti slepých vzorcích naředěných na objem 50 ml byly stanoveny všechny zkoumané prvky. Ze zjištěných koncentrací byly vypočteny směrodatné odchylky a průměrná kontaminace slepých vzorků. Limit detekce (LOD) byl vypočítán jako průměrná kontaminace, ke které byl přičten trojnásobek směrodatné odchylky koncentrací. Limit stanovitelnosti (LOQ) byl vypočítán jako průměrná kontaminace, ke které byl přičten desetinásobek směrodatné odchylky koncentrací. Byly získány následující limity detekce a stanovitelnosti – viz Tabulka č. 3.

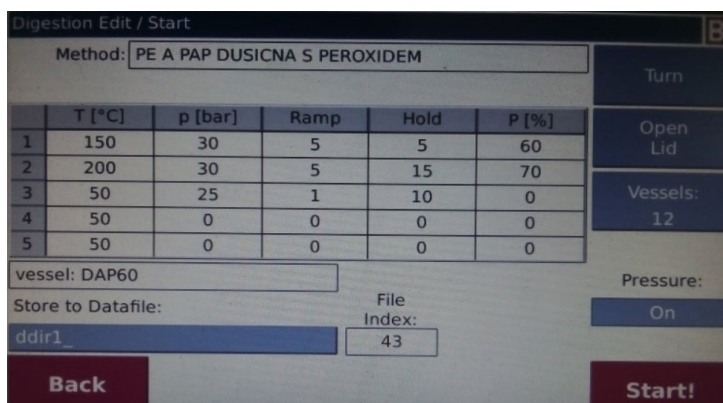
Tabulka 3 - Koncentrace prvků ve slepých vzorcích v jednotkách ng ml⁻¹

	Koncentrace [ng ml ⁻¹]				
	Cu	Zn	As	Cd	Sb
blank 1	0,717	6,48	0,566	0,072	0,723
blank 2	0,546	8,20	0,299	0,087	0,234
blank 3	1,22	6,80	0,257	0,042	0,090
blank 4	2,67	---	0,244	0,038	0,133
blank 5	0,274	1,28	0,165	0,076	0,015
blank 6	0,099	1,83	0,187	0,057	0,829
průměr	0,922	4,92	0,286	0,0620	0,337
SD	0,942	3,14	0,145	0,0196	0,349
LOD, ng ml ⁻¹	3,7	14	0,72	0,12	1,4
LOD ^a , μg g ⁻¹	1,2	4,6	0,23	0,04	0,44
LOQ, ng ml ⁻¹	10	36	1,7	0,26	3,8

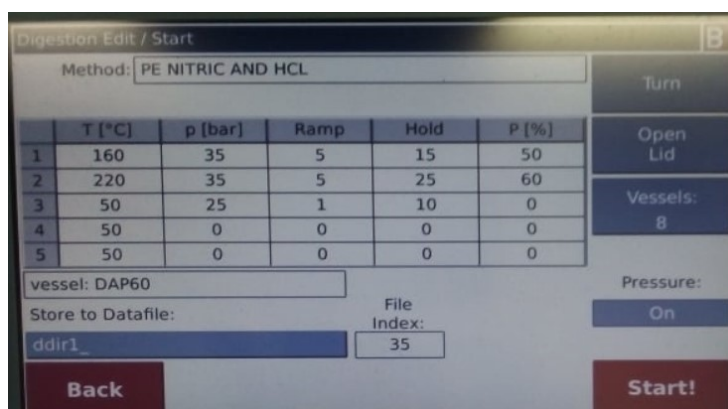
LOD^a v μg g⁻¹ představuje odhad kontaminace slepých vzorků při přepočtu kontaminace na pevný vzorek, byl vypočten pro průměrnou navážku vzorku čajů 0.1571 g

4.2. Výsledky stanovení antimonu v čajových sáčcích a čajových výluzích

Všechny vzorky sáčků byly nejprve rozkládány pomocí směsi kyseliny dusičné a peroxidu vodíku. Většina sáčků se takto výborně rozložila. Nerozložily se pouze sáčky následujících čajů: Lipton – green tea – mandarin and orange, Lord Nelson – melissa and lemon a Lord Nelson – trio blue fruits. Pro tyto sáčky byla zvolena jiná rozkladná směs, a to směs kyseliny dusičné a kyseliny chlorovodíkové doporučená výrobcem mikrovlnného rozkladného zařízení pro rozklady plastových materiálů (např. PE a PP). Ovšem ani tato rozkladná směs neměla stoprocentní účinek. Podařilo se rozložit pouze sáčky Lord Nelson – melissa and lemon (green tea) a Lord Nelson – trio blue fruits. Sáček od výrobce Lipton se rozložit nepodařilo, nebyl tedy ani podroben další analýze.



Obrázek 1 - metoda rozkladu pro směs kyselina dusičná a peroxid vodíku



Obrázek 2 - metoda rozkladu pro směs kyselina dusičná a kyselina chlorovodíková

Vzorky sáčků, které se podařilo rozložit, byly analyzovány na přítomnost antimonu (viz Tabulka 4). Ten byl prokazatelně nalezen pouze v sáčcích Lord Nelson - melissa and lemon (green tea) a Lord Nelson - trio blue fruits. Naměřené koncentrace byly mnohem větší než koncentrace uvedené v odstavci 2.3.1. a mohly by představovat zdravotní riziko. Proto byly provedeny výluhy těchto dvou čajů a následné stanovení koncentrace antimonu v nich. Sáček s čajem byl vždy louhován ve 200 ml vroucí vody po maximální dobu doporučenou na krabici čaje. Lord Nelson - melissa and lemon (green tea) byl louhován po dobu 5 minut a Lord Nelson - trio blue fruits po dobu 10 minut. Vzniklé výluhy byly taktéž analyzovány pomocí ICP- MS. Bylo však zjištěno, že se zřejmě žádné značné množství antimonu ze sáčku do výluhu čaje neuvolňuje. Naměřené koncentrace antimonu se pohybovaly řádově v desetinách μg pro 200ml výluh (viz tabulka č. 5). Zdaleka tedy nedosahovaly koncentrací uvedených v článku, který posloužil jako inspirace pro tuto bakalářskou práci (viz. odd 2.3.1, Tabulka 1). Dle louhovacího experimentu se ze sáčků uvolnilo pouze 0,19 resp. 0,39 μg Sb, tedy množství, které při běžné spotřebě čaje nedosahuje toxických hodnot.

Obsah Sb podle této práce nijak nekoreluje s „plastovým vzhledem“ materiálu sáčku, tedy jestli materiál na pohled a omak připomíná spíše celulózu nebo spíše plastové polymerní materiály.

Tabulka 4 - Naměřené koncentrace antimonu v čajových sáčcích

Název vzorku čaje	Navážka vzorku [g]	Koncentrace Sb
		[$\mu\text{g/g}$ vzorku]
Albert - jahody a jasmín	0,22150	\leq LOD
Vittotea - greentea	0,27218	\leq LOD
Lord Nelson - melissa and lemon	0,09184	239
Lord Nelson - trio blue fruits	0,09257	208
Impra Black - lemon	0,12585	\leq LOD
Vitasia bancha	0,11792	\leq LOD
Impra Black - blackberry	0,12585	\leq LOD
English Tea Shop green - pommegrenate	0,16730	\leq LOD
Vitasia genmaicha	0,11375	\leq LOD

Tabulka 5 - Koncentrace antimonu ve vyluzích čajů

	Konc. Sb [ng/ml]	Vyluhovaná hmotnost [μg] Sb pomocí 200 ml vroucí vody
Lord Nelson - melissa and lemon	0,949	0,19
Lord Nelson - trio blue fruits	1,966	0,39

4.3. Výsledky stanovení mědi, zinku, arsenu, kadmia a antimonu v rozložených vzorcích čajů

Na rozklad všech typů vzorků čajů byla postačující kyselina dusičná. Nebylo tedy nutné uvažovat o drastičtější metodě rozkladu. Nebyl použit nejčastější způsob rozkladu využívající směs kyseliny dusičné s peroxidem vodíku, protože tato směs při prvotních pokusech způsobovala pění v rozkladných nádobách provázené nedostatečným smáčením vzorku. Nedostatečné smočení vzorku by mohlo vést k jeho nedokonalému rozkladu nebo ke vzplanutí vzorku a poškození rozkladných nádob.

Koncentrace stanovovaných prvků ve vzorcích v $\mu\text{g g}^{-1}$ vzorku jsou uvedeny v Tabulce 6.

Hodnoty koncentrací Cu u prvních pěti značek čajů odpovídají hodnotám koncentrací uvedených v odstavci 2.3.1. U zbylých pěti značek čajů byla naměřena hodnota koncentrace Cu mnohem vyšší, řádově se pohybovala ve stovkách $\mu\text{g g}^{-1}$ vzorku. Tyto hodnoty však nijak nepřekročily hranici dávky mědi nebezpečnou pro zdraví člověka. Obsah Cu je obecně nejvyšší v zelených a černých čajích a nízký v bylinkových nebo ovocných. Z tohoto pozorování se vymyká pouze čaj Vittotea a aromatizované čaje výrobců Lipton a Albert.

Naměřené koncentrace Zn byly zcela ve shodě s hodnotami koncentrací uvedených v odstavci 2.3.1. Obsah Zn není tak variabilní jako obsah mědi. Přesto se zdá, že čaje s nižším obsahem Cu současně obsahují více Zn.

Taktéž koncentrace Cd odpovídají hodnotám uvedených v odstavci 2.3.1. Jednalo se o čaje značek Lord Nelson a Vitasia, které jsou interními značkami jednoho z řetězců supermarketů. Dále bylo Cd stanoveno v zeleném čaji výrobce English Tea shop. Cd bylo naměřeno také u značek Albert – jahody a jasmín (výsledek těsně nad limitem detekce) a Imprá Black – lemon, kde byl nalezen pouze v jednom z duplikátů. Zde nelze vyloučit kontaminaci nádobí a náčiní použitého pro přípravu těchto konkrétních vzorků.

Arsen nebyl naměřen u žádného z čajů, ve všech vzorcích se obsahy nacházely pod limitem detekce.

Přítomnost antimonu byla prokázána pouze ve vzorku Vitasia genmaicha, tedy v zeleném čaji obsahujícím 50 hmotnostních procent pražené rýže. Dále byl antimon nalezen také v jednom z duplikátů vzorku aromatizovaného černého čaje Imprá Black - blackberry. Zde taktéž nelze vyloučit kontaminaci nádobí a náčiní použitého pro přípravu tohoto konkrétního vzorku.

Tabulka 6 - Koncentrace stanovovaných prvků v čajích

Název vzorku	Navážka vzorku [g]	Koncentrace [$\mu\text{g g vzorku}$]				
		Měď	Zinek	Arsen	Kadmium	Antimon
Albert - jahody a jasmín	0,17203	11,1	18,0	LOD	0,0458	\leq LOD
Albert - jahody a jasmín	0,16580	11,2	18,6	\leq LOD	\leq LOD	\leq LOD
Vittotea – green tea	0,16179	12,4	34,8	\leq LOD	\leq LOD	\leq LOD
Vittotea - green tea	0,17501	13,3	32,8	\leq LOD	\leq LOD	\leq LOD
Lipton - green tea - mandarin and orange	0,17609	9,46	22,9	\leq LOD	\leq LOD	\leq LOD
Lipton - green tea - mandarin and orange	0,16254	8,15	22,3	\leq LOD	\leq LOD	\leq LOD
Lord Nelson - trio blue fruits	0,18059	3,85	21,2	\leq LOD	0,0724	\leq LOD
Lord Nelson - trio blue fruits	0,16752	4,51	25,2	\leq LOD	0,0870	\leq LOD
Lord Nelson - melissa and lemon	0,17713	9,66	30,3	\leq LOD	0,113	\leq LOD
Lord Nelson - melissa and lemon	0,16053	10,7	27,8	\leq LOD	0,126	\leq LOD
Impra Black - blackberry	0,16350	353	6,59	\leq LOD	\leq LOD	1,82
Impra Black - blackberry	0,15654	296	5,50	\leq LOD	\leq LOD	\leq LOD
Vitasia bancha	0,15320	177	5,30	\leq LOD	0,0617	\leq LOD
Vitasia bancha	0,15667	134	4,41	\leq LOD	0,0402	\leq LOD
English Tea Shop green - pommegrenate	0,15511	162	5,35	\leq LOD	0,183	\leq LOD
English Tea Shop green - pommegrenate	0,15604	160	5,41	\leq LOD	0,228	\leq LOD
Vitasia genmaicha	0,14986	123	LOD	\leq LOD	0,0360	0,511
Vitasia genmaicha	0,15900	129	4,66	\leq LOD	0,0481	0,934
Impra Black - lemon	0,15489	269	5,51	\leq LOD	0,0988	\leq LOD
Impra Black - lemon	0,16002	258	5,25	\leq LOD	\leq LOD	\leq LOD

4.4. Analýza certifikovaného referenčního materiálu

Za účelem ověření správnosti výsledků analytické metody byl proveden rozklad a analýza certifikovaných referenčních materiálů. Stanovované přechodné kovy (Cu, Zn, Cd) byly v referenčním materiálu obsaženy ve vhodných koncentracích, naopak obsah As a Sb byl příliš nízký. Obsah As v certifikovaných referenčních materiálech nebyl nakonec stanovován. Za účelem zajištění správnosti stanovení Sb bylo provedeno obohacení vzorku Sb (viz odd. 3.3.3.). Cílem byl ověřit, zda nedochází ke ztrátám Sb v průběhu rozkladu a skladování.

Z výsledků v Tabulce 7 vyplývá, že koncentrace stanovené v referenčním materiálu ERM-CD 281 jsou ve shodě s certifikovanými. Koncentrace Zn a Cd stanovené v referenčním materiálu BCR 679 byly mírně vyšší než certifikované, přesto lze výsledek považovat za důkaz, že použitá metoda analýzy je dostatečně přesná pro stanovení uvedených kovů v homogenizovaném rostlinném materiálu. Tabulka 8 shrnuje výsledky obohacení certifikovaných referenčních materiálů antimonem. Nalezeny byly mírně vyšší obsahy než očekávané. Přesto, dle uvedených hodnot je na první pohled zřejmé, že k žádným ztrátám Sb během mikrovlnného rozkladu ani během skladování rozložených vzorků před analýzou nedochází. Proto i pro stanovení antimonu lze metodu považovat za dostatečně přesnou.

Tabulka 7 - Koncentrace přechodných kovů (Cu, Zn a Cd) v referenčních materiálech

	Stanovená koncentrace [$\mu\text{g/g}$]	Očekávaná koncentrace [$\mu\text{g/g}$] [31, 32]
ERM-CD 281 Rye Grass		
Cu	$10,6 \pm 0,05$	$10,2 \pm 0,5$
Zn	$31,5 \pm 1,8$	$30,5 \pm 1,1$
Cd	$0,11 \pm 0,04$	$0,12 \pm 0,007$
BCR 679 Cabbage powder		
Cu	$3,36 \pm 0,71$	$2,89 \pm 0,12$
Zn	$85,2 \pm 1,7$	$79,7 \pm 2,7$
Cd	$1,93 \pm 0,13$	$1,66 \pm 0,07$

Tabulka 8 - – Koncentrace antimonu v referenčních roztocích s přidavkem před a po mikrovlnném rozkladu

	Stanovená konc. Sb [μg/g vzorku]	Očekávaná konc. Sb [μg/g vzorku]
ERM-CD 281 Rye Grass – přidavek před rozkladem	1,60	1,23
ERM-CD 281 Rye Grass – přidavek po rozkladu	1,50	1,24
BCR 679 Cabbage powder – přidavek před rozkladem	1,22	0,978
BCR 679 Cabbage powder – přidavek po rozkladu	1,26	1,00

5. Závěr

V této bakalářské práci byla provedena analýza přítomnosti antimonu v čajových sáčcích pyramidového typu. Stanovení bylo provedeno pro devět typů čajových sáčků. Bylo ověřeno, že žádný z nich neobsahuje takové množství antimonu, které by bylo zdraví škodlivé, naopak u většiny z nich byla koncentrace antimonu pod limitem detekce metody. Ovšem u dvou typů sáčků značky Lord Nelson byla stanovena vyšší koncentrace antimonu. Bylo tedy ověřeno, zda se antimon neuvolňuje do výsledného výluhu čaje. Po proměření bylo zjištěno, že se žádné významné množství antimonu neuvolňuje. Právě u sáčků značky Lord Nelson byl problém s jejich rozkladem. Byla teda použita drastičtější metoda, se kterou se rozklad sáčků podařil. U sáčku značky Lipton – green tea – mandarin and orange se rozklad nepodařil ani při použití drastičtější metody. Tato skutečnost je tedy vhodným tématem pro další výzkum. Dále bylo u deseti značek čajů ověřeno, zda čajové lístky neobsahují vyšší koncentrace toxických prvků (Cu, As, Cd) v důsledku používání pesticidů či průmyslových hnojiv. V žádném ze vzorků čaje nebyla naměřena taková koncentrace prvku, která by byla zdraví ohrožující. Lze tedy říci, že značky čajů použité pro analýzu těchto prvků byly vzhledem k naměřeným hodnotám koncentrací shledány při běžné spotřebě jako zcela zdravotně nezávadné.

6. Použité informační zdroje

- [1] SCHWALFENBERG, Gerry, Stephen J. GENUIS a Ilia RODUSHKIN. The Benefits and Risks of Consuming Brewed Tea: Beware of Toxic Element Contamination. *Hindawi: Journal of Toxicology* [online]. (2013), **2013**. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/jt/2013/370460/>
- [2] VÁLEK, Petr. Arnika. *Arnika* [online]. Dělnická 13, Praha 7: Arnika, (2014). Dostupné z: <https://arnika.org/antimon>
- [3] HAVEL, Milan a Petr VÁLEK. Arnika. *Arnika* [online]. Dělnická 13, Praha 7: Arnika, (2014). Dostupné z: <https://arnika.org/arsen>
- [4] PETRLÍK, Jindřich a Petr VÁLEK. Arnika. *Arnika* [online]. Dělnická 13, Praha 7: Arnika, (2014). Dostupné z: <https://arnika.org/kadmium>
- [5] KLEGER, Ladislav a Petr VÁLEK. Arnika. *Arnika* [online]. Dělnická 13, Praha 7: Arnika, (2014). Dostupné z: <https://arnika.org/med>
- [6] HAVEL, Milan, Vít VEBR, Jindřich PETRLÍK a Petr VÁLEK. Arnika. *Arnika* [online]. Dělnická 13, Praha 7: Arnika, (2014). Dostupné z: <https://arnika.org/zinek>
- [7] OPPERMAN, Uwe, Robert CLASSON, Jan KNOOP, Marion EGELKRAUT-HOLTUS, Markus ORTLIEB a Albert VAN OYEN. Conference paper: 129 AOAC Annual Meeting and Exposition, (2015) DOI: 10.13140/RG.2.2.32001.04961. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/316158283_Determination_of_Antimony_in_Breakfast_Tea_Using_Spectroscopic_Methods
- [8] BRZEZICHA-CIROCKA, J, M GREMBECKA a Szefer P. Monitoring of essential and heavy metals in green tea from different geographical origins. *Springer Link* [online]. (2016), **188**, 1-11. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10661-016-5157-y#article-info>
- [9] PODWIKA, W., K. KLESZCZ, K. KROŚNIAK a P. ZAGRODZKI. Copper, Manganese, Zinc, and Cadmium in Tea Leaves of Different Types and Origin. *Biological Trace Element Research* [online]. (2018), **183**, 389–395. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5938311/>

- [10] PRKIĆ, Ante, Antonija JURIĆ, Josipa GILJANOVIĆ, et al. Monitoring content of cadmium, calcium, copper, iron, lead, magnesium and manganese in tea leaves by electrothermal and flame atomizer atomic absorption spectrometry. *Open Chemistry* [online]. (2017), **15**, 200-207. Dostupné z: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/chem-2017-0023/html>
- [11] Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem [online]. Praha, 2010. Dostupné z: http://old.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_ICP-MS_2010.pdf. Pracovní text pro Podzemní výukové středisko JOSEF. Vysoká škola chemicko-technologická.
- [12] SKOOG, Douglas A, Donald M WEST, James HOLLER F a Stanley R CROUCH. *Analytická chemie* [online]. Praha: VŠCHT Praha, (2019), 1-951. ISBN 978 – 80 – 7080. Dostupné z: https://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/publikace?uid=uid_isbn-978-80-7592-043-0
- [13] Mikrovlnné tlakové rozklady. *RMI, s.r.o. – laboratorní technika* [online]. Lázně Bohdaneč: RMI, (2020). Dostupné z: <http://www.rmi.cz/mw-tlakove-rozklady>
- [14] MADER, Pavel a Eva ČURDOVÁ. METODY ROZKLADU BIOLOGICKÝCH MATERIÁLŮ PRO STANOVENÍ STOPOVÝCH PRVKŮ. *Chemické listy* [online]. (1997), **91**, 227-236. Dostupné z: http://chemicke-listy.cz/docs/full/1997_04_227-236.pdf
- [15] KARAK, Tanmoy a RM BHAGAT. Trace Elements in Tea Leaves, Made Tea and Tea Infusion: A Review. *Food Research International* [online]. (2010), **43**, 2234-2252. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/222566655_Trace_Elements_in_Tea_Leaves_Made_Tea_and_Tea_Infusion_A_Review
- [16] GOYER, Robert A. a Thomas W. CLARKSON. *Toxicology of Metals* [online]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1995. ISBN 978-3-642-79162-8. Dostupné z: <https://www.springer.com/gp/book/9783642791642>

- [17] DE JESUS, Alexandre, Morgana B.DESSUY, Charles S.HUBER, Ariane V.ZMOZINSKI, Álvaro T.DUARTE, Maria GORETI R.VALE a Jailson B.ANDRADE. Determination of antimony in pet containers by direct analysis of solid samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry and leaching studies. *Microchemical Journal* [online]. (2016), **124**, 222-227. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X15001885>
- [18] BACH, Cristina, Xavier DAUCHY, Marie-Christine CHAGNON a Etienne SERGE. Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed. *Water Research* [online]. (2012), **3**, 571-583. Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22196043/>
- [19] CARNEADO, S., J. F. LÓPEZ-SÁNCHEZ, A. SAHUQUILLO, E. KLONTZAS, G. E. FROUDAKIS a SA PERGANTIS. Antimony speciation in spirits stored in PET bottles: identification of a novel antimony complex. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* [online]. (2017), **32**, 1109-1118. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ja/c7ja00037e#!divAbstract>
- [20] LANHAI, Li, Fu QING-LONG, Achal VARENYAM a Liu YONGLIN. A comparison of the potential health risk of aluminum and heavy metals in tea leaves and tea infusion of commercially available green tea in Jiangxi, China. *Environ Monit Assess* [online]. (2015), **187**, 1-12. Dostupné z: doi:10,1007 / s10661-015-4445-2
- [21] HAI-PENG, Lv, Lin ZHI, Tan JUN-FENG a Li GUO. Contents of fluoride, lead, copper, chromium, arsenic and cadmium in Chinese Pu-erh tea. *Food Research International* [online]. (2013), **53**, 938-944. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0963996912002062>
- [22] MIERZWA, J, Y.C SUN, Y.T CHUNG a YANG. Comparative determination of Ba, Cu, Fe, Pb and Zn in tea leaves by slurry sampling electrothermal atomic absorption and liquid sampling inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Talanta* [online]. (1998), **47**, 1263-1270. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914098002148#>
- [23] WEN-SI, Zhong, Ren TING a Zhao LI-JIAO. Determination of Pb (Lead), Cd (Cadmium), Cr (Chromium), Cu (Copper), and Ni (Nickel) in Chinese tea with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Food and Drug Analysis* [online]. (2016), **24**, 46-55. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1021949815000757>

- [24] AKSUNER, Nur, Amur HENDER, Zehra AKER, Esra ENGIN a Samet SATIK. Determination of essential and non-essential elements in various tea leaves and tea infusions consumed in Turkey. *Food additives and contaminants* [online]. (2012), **5**, 126-132. Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24779742/>
- [25] SALAHINEJAD, Maryam a Fereydoon AFLAKI. Toxic and essential mineral elements content of black tea leaves and their tea infusions consumed in Iran. *Biol Trace Elem Res* [online]. (2010), **134**, 109-117. Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19609493/>
- [26] Chemické listy [online]. (2020), **114**. ISSN 1213-7103. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/issue/view/290>
- [27] Chemické listy [online]. (2020), **114**. ISSN 1213-7103. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/issue/view/291>
- [28] ZÁRUBA, Kamil a kolektiv. *Analytická chemie 1. díl* [online]. VŠCHT Praha: (2016). ISBN: 978-80-7080-950-1. Dostupné z: https://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/publikace?uid=uid_isbn-978-80-7080-950-1
- [29] HORÁK, Josef, Igor LINHART a Petr KLUSOŇ. *Úvod do toxikologie a ekologie pro chemiky* [online]. VŠCHT Praha: (2004). ISBN 978-80-7080-548-0. Dostupné z: https://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/publikace?uid=uid_isbn-978-80-7080-548-0
- [30] ALDABE, J., Carolina SANTAMARÍA, David ELUSTONDO, Esther LASHERAS a Jesús MIGUEL SANTAMARIA. Application of microwave digestion and ICP-MS to simultaneous analysis of major and trace elements in aerosol samples collected on quartz filters. *RSC Publishing* [online]. (2013), **5**, 554-559. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/236109140_Application_of_microwave_digestion_and_ICP-MS_to_simultaneous_analysis_of_major_and_trace_elements_in_aerosol_samples_collected_on_quartz_filters
- [31] Prof. Dr. Hendrik Emons, European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements, Retieseweg 111, B-2440 Geel, Belgium. Dostupné z: <https://crm.jrc.ec.europa.eu/p/q/ERM+-+CD281+/ERM-CD281-RYE-GRASS-trace-elements/ERM-CD281>

[32] Prof Dr. Hendrik Emons, Unit for Reference Materials, EC-JRC-IRMM, Retieseweg 111, 2440 Geel, Belgiu. Dostupné z:
<https://crm.jrc.ec.europa.eu/p/q/BCR+++679/BCR-679-WHITE-CABBAGE-elements/BCR-679>