

UNIVERZITA KARLOVA  
Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Analytická chemie



Bc. Simona Adamová

Stanovení vybraných těžkých kovů ve vzorcích peří sýkor koňader  
technikou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Determination of selected heavy metals in samples of great tits  
feathers by inductively coupled plasma mass spectrometry

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.

Praha 2022

Tato práce vznikla v souvislosti s řešením projektu GAUK 297121.

## Prohlášení

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

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků získaných v této práci mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 11.5.2022

-----  
Bc. Simona Adamová

## Poděkování

Chtěla bych poděkovat RNDr. Jakubu Hraníčkoví, Ph.D. za vedení, trpělivost a cenné rady při řešení této diplomové práce. Rovněž bych chtěla poděkovat své rodině, zejména pak mé zesnulé babičce, která mě ve studiu vždy s nadšením podporovala.

## Abstrakt CZ

V důsledku lidské činnosti se uvolňuje do životního prostředí řada látek, které jej znečišťují. Jedním z typů těchto kontaminantů jsou těžké kovy. Jejich akumulace v prostředí může mít negativní dopad na živé organismy, včetně člověka. Z tohoto důvodu se monitorování kvality životního prostředí stalo důležitou činností. Jako vhodný bioindikátor úrovně kontaminace životního prostředí těžkými kovy může být sýkora koňadra (*Parus major*), která je vhodným zástupcem především díky její početnosti a výskytu v okolí lidských sídlišť.

Tato diplomová práce se zabývá stanovením šesti vybraných těžkých kovů ve vzorcích peří těchto pěvců z různých částí České republiky i z dalších evropských zemí. Pro přípravu vzorků byla použita vysokotlaká mikrovlnná mineralizace za přítomnosti kyselin. Vybrané těžké kovy byly stanoveny pomocí techniky hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), neboť je tato technika díky svým nízkým mezím detekce vhodná i pro ultrastopovou analýzu.

## Klíčová slova

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, těžké kovy, arsen, kadmium, měď, nikl, olovo, zinek, sýkora koňadra, peří

## Abstract EN

As a result of human activity, a number of polluting substances are released into the environment. Heavy metals are one of the types of these contaminants. Their accumulation in the environment can have a negative impact on living organisms, including humans. For this reason, environment quality monitoring has become an important activity. Great tit (*Parus major*) can be a suitable bioindicator of the level of environmental contamination by heavy metals, which is acceptable mainly due to its abundance and occurrence in the vicinity of human settlements.

This diploma thesis deals with the determination of six selected heavy metals in feather samples of these songbirds from several parts of the Czech Republic and other European countries. High pressure microwave mineralization in the presence of acids was used to prepare the samples. Selected heavy metals were determined using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) technique, which is also suitable for ultratrace analysis due its very low limits of detection.

## Key words

Inductively coupled plasma mass spectrometry, heavy metals, arsenic, cadmium, copper, nickel, lead, zinc, great tit, feathers

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>- 9 -</b>
1.1	Cíl diplomové práce .....	- 9 -
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>- 10 -</b>
<b>2.1</b>	<b>Těžké kovy</b> .....	<b>- 10 -</b>
2.1.1	Arsen .....	- 11 -
2.1.2	Kadmium .....	- 13 -
2.1.3	Měď .....	- 15 -
2.1.4	Nikl .....	- 17 -
2.1.5	Olovo .....	- 19 -
2.1.6	Zinek .....	- 21 -
<b>2.2</b>	<b>Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem</b> .....	<b>- 23 -</b>
2.2.1	Úpravy vzorků před analýzou ICP-MS .....	- 24 -
2.2.2	Instrumentace .....	- 24 -
2.2.2.1	Zavádění vzorku do plazmatu .....	- 25 -
2.2.2.2	Indukčně vázané plazma a plazmová hlavice .....	- 28 -
2.2.2.3	Rozhraní mezi iontovým zdrojem a hmotnostním spektrometrem .....	- 30 -
2.2.2.4	Iontová optika .....	- 31 -
2.2.2.5	Analyzátor iontů.....	- 31 -
2.2.2.6	Detektor.....	- 33 -
2.2.3	Interference .....	- 35 -
2.2.4	Srovnání ICP-MS s dalšími technikami.....	- 38 -
2.2.5	Aplikace ICP-MS.....	- 39 -
<b>2.3</b>	<b>Sýkora koňadra</b> .....	<b>- 40 -</b>
<b>2.4</b>	<b>Dosavadní výzkum</b> .....	<b>- 41 -</b>
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>- 43 -</b>
<b>3.1</b>	<b>Používané přístroje a zařízení, pracovní parametry</b> .....	<b>- 43 -</b>
<b>3.2</b>	<b>Používané chemikálie</b> .....	<b>- 43 -</b>
<b>3.3</b>	<b>Postup prací</b> .....	<b>- 43 -</b>
3.3.1	Optimalizace mikrovlnného rozkladu.....	- 43 -
3.3.2	Příprava vzorků ke stanovení.....	- 45 -
3.3.3	Příprava kalibračních roztoků a roztoku interního standardu .....	- 46 -
3.3.4	Měření .....	- 46 -
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE</b> .....	<b>- 48 -</b>
<b>4.1</b>	<b>Kalibrační závislosti</b> .....	<b>- 48 -</b>
<b>4.2</b>	<b>Mez detekce, mez stanovitelnosti</b> .....	<b>- 49 -</b>
<b>4.3</b>	<b>Výsledné koncentrace vybraných těžkých kovů</b> .....	<b>- 50 -</b>
4.3.1	Vyhodnocení výsledků .....	- 50 -
4.3.2	Porovnání jednotlivých lokalit.....	- 51 -
4.3.3	Výsledné koncentrace jednotlivých vzorků peří.....	- 55 -
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>- 56 -</b>
<b>6</b>	<b>Použitá literatura</b> .....	<b>- 57 -</b>

## Seznam uvedených zkratek a symbolů

CCD	zařízení s vázanými náboji (angl. <i>Charged-Coupled Device</i> )
CEM	elektronový násobič s kontinuální dynodou (angl. <i>Channel Electron Multiplier</i> )
ETA-AAS	atomová absorpční spektrometrie s grafitovou kyvetou (angl. <i>Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectrometry</i> )
F-AAS	plamenová atomová absorpční spektrometrie (angl. <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> )
FIA	průtoková injekční analýza (angl. <i>Flow Injection Analysis</i> )
ICP	indukčně vázané plazma (angl. <i>Inductively Coupled Plasma</i> )
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (angl. <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> )
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (angl. <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )
IT-MS	hmotnostní spektrometrie s iontovou pastí (angl. <i>Ion Trap Mass Spectrometry</i> )
LA	laserová ablace (angl. <i>Laser Ablation</i> )
LDL/HDL	poměr lipoproteinu s nízkou hustotou a lipoproteinu s vysokou hustotou (angl. <i>low-density lipoprotein/high-density lipoprotein</i> )
LED	elektroluminiscenční dioda (angl. <i>Light-Emitting Diode</i> )
LOD	mez detekce (angl. <i>Limit of Detection</i> )
LOQ	mez kvantifikace (angl. <i>Limit of Quantification</i> )
m/z	poměr hmotnost/náboj
ppb	jednotka koncentrace $\mu\text{g/l}$ (angl. <i>parts per billion</i> )
ppm	jednotka koncentrace $\text{mg/l}$ (angl. <i>parts per million</i> )
ppt	jednotka koncentrace $\text{ng/l}$ (angl. <i>parts per trillion</i> )
Q-MS	hmotnostní spektrometrie s kvadrupólovým analyzátozem (angl. <i>Quadrupole Mass Spectrometry</i> )

QQQ	trojitý kvadrupól
RF	radiofrekvenční
SF-MS	hmotnostní spektrometrie se sektorovým polem (angl. <i>Sector Field Mass Spectrometry</i> )
SIM	sledování jednoho iontu (angl. <i>Single Ion Monitoring</i> )
TOF-MS	hmotnostní spektrometrie s průletovým analyzátozem (angl. <i>Time of Flight Mass Spectrometry</i> )
vř	vysokofrekvenční

# 1 ÚVOD

Vlivem lidské činnosti dochází již řadu let ke znečišťování životního prostředí širokou škálou polutantů. Jedním typem z nich jsou těžké kovy, někdy nazývané také jako kovy toxické či kovy stopové. Těžké kovy nejsou degradovatelné, a v přírodě tak setrvávají po dlouhou dobu bez možnosti jejich odstranění. Posléze se dostávají do potravního řetězce. V tělech rostlin, zvířat i lidí se tyto kovy akumulují a mohou způsobit závažné zdravotní problémy či devastaci životního prostředí. V důsledku této hrozby je nutné sledovat úroveň kontaminace prostředí těžkými kovy.

Jako vhodný bioindikátor pro sledování této kontaminace byla vyhodnocena sýkora koňadra (*Parus major*), neboť se jedná o v Evropě často vyskytujícího se pěvce, který je konzumentem vyššího řádu a patří mezi tzv. potulné migranty (na podzim tvoří populace táhnoucí krajinou). Může tak poskytnout cenné informace o možnosti kontaminace určité oblasti. Díky jejich výskytu poblíž lidských sídlišť je také snadné je studovat a odebrat vzorky, například peří, trusu či krve.

Vzhledem k nízkým hmotnostem vzorků a koncentracím těžkých kovů v nich obsažených je nutné vybrat vhodnou analytickou techniku. Jednou z nich je například hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), jež nad ostatními běžně užívanými technikami vyniká svou univerzálností, rychlostí stanovení, citlivostí i velmi nízkými mezemi detekce, které se u těžkých kovů pohybují i v jednotkách ppt.

## 1.1 Cíl diplomové práce

Hlavním cílem této diplomové práce bylo stanovení šesti vybraných těžkých kovů, konkrétně arsenu, kadmia, mědi, niklu, olova a zinku, ve vzorcích rýdovacího peří sýkory koňadry z různých českých i dalších evropských lokalit a porovnání úrovně jejich kontaminace. Samotnému stanovení předcházely dílčí cíle, a to rozřazení vzorků do sérií a následná úprava před analýzou sestávající z vážení, oplachu, mikrovlnného rozkladu a ředění. Dalším dílčím cílem bylo sestavení kalibračních závislostí a vypočtení mezí detekce a stanovitelnosti. Ke stanovení vybraných těžkých kovů ve vzorcích byla použita technika hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Těžké kovy

Mezi kovy se řadí asi 80 prvků periodické soustavy, některé z nich jsou označovány jako kovy těžké, případně jako kovy toxické nebo kovy stopové. Tyto termíny jsou často navzájem zaměňovány, avšak všechny jsou používány pro kovy, které představují riziko pro člověka a ostatní biotické složky ekosystémů [1]. Ekotoxikologická terminologie upřednostňuje termín těžké kovy, přičemž aby mohl být kov považován za těžký, jeho hustota by měla mít hodnotu vyšší než  $5 \text{ g/cm}^3$  [2]. Mezi tyto kovy patří především chrom, kadmium, mangan, měď, nikl, olovo, rtuť, zinek a železo. Navíc se k těžkým kovům přiřazují i některé polokovy, jako například arsen a selen. Celkově je mezi těžké kovy řazeno přibližně 30 kovů a polokovů [1].

Těžké kovy byly lidstvem využívány v různých částech světa již před několika tisíci lety. Pravděpodobně první záznamy o používání olova existují z doby 2000 let př.n.l. [1], kdy se v antickém Římě jako sladidla využívalo octanu olovnatého. Rtuť sloužila Římanům k tišení bolesti zubů a později, v rozmezí 14. až 19. století, k léčení syfilidy [3]. Ve starém Egyptě byl arsen přidáván jako aditivum do barev a jeden z nejstarších souborů lékařských záznamů, Ebersův papyrus, již popisuje některé sloučeniny olova, mědi a antimonu jako jedovaté [1].

Na Zemi jsou těžké kovy přirozeně obsaženy v zemské kůře a jejich obsah se může v jednotlivých oblastech světa lišit vlivem odlišné koncentrace v podloží. Do životního prostředí se dostávají samovolně například erozí. Problémem ovšem je, že se jejich koncentrace v životním prostředí zvyšuje vlivem lidské činnosti [4, 5]. Jedná se o různá odvětví průmyslu a zemědělství, jako jsou například úpravny rud, rafinerie, chemické továrny či používání hnojiv a insekticidů [1]. Během 20. století se přibývání kovů v životním prostředí dramaticky zvýšilo, v té době bylo dokonce vytěženo 90 % z celkového vytěženého množství mědi, kadmia, olova, niklu a zinku [6].

Vypouštění těžkých kovů posléze nastává mnoha procesy a cestami do vzduchu, povrchových vod i půdy [3]. Těžké kovy jsou stálé a nelze je z životního prostředí odstranit [4, 6]. Následně může nastat kontaminace živých organismů, a to následujícími třemi způsoby: prostřednictvím vody, požitím kořisti nebo prostřednictvím půdy [7]. Schopnost rostlin akumulovat vysoké dávky kovů vytváří riziko, že se kovy dostanou do potravinového řetězce [8]. Vyšší dávky těžkých kovů mohou být posléze pro organismy toxické [6].

### 2.1.1 Arsen

Arsen je prvek, který patří do V.B skupiny periodické soustavy prvků. Základní vlastnosti tohoto prvku shrnuje Tabulka 2.1 [9]. Jedná se o křehký polokov kovového lesku, který ztrácí ve vlhkém prostředí. Rovněž je slabým elektrickým vodičem [11].

Tabulka 2.1: Základní vlastnosti arsenu

Vlastnost	Hodnota
Protonové číslo	33
Atomová hmotnost	74,9
Počet přírodních izotopů	1
Elektronová konfigurace	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>
Elektronegativita	2,0
Hustota (25 °C) [g/cm <sup>3</sup> ]	5,78
Teplota tání ( $\alpha$ -arsen) [°C]	816,0
Alotropické modifikace	3

Název prvku je odvozen od řeckého slova *arsenikon*, které znamená mocný, silný či účinný [10] a které bylo přejato z perského *Zarnikh*. Sloučeniny arsenu jsou známy již od starověku, kdy byly například ve starém Egyptě přidávány do barev, nebo byly využívány lékaři a traviči. V elementární formě byl arsen připraven v polovině 13. století německým učencem Albertem Magnem [9, 11].

V přírodě jsou sloučeniny arsenu roztroušené v malých množstvích po celém světě, často se jedná o arsenopyrit (FeAsS), realgar (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>), auripigment (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) a oxidovanou formu sulfidu zvanou arsenolit (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Elementární arsen je v přírodě vzácný. Celkové zastoupení arsenu v zemské kůře činí 1,8 ppm [9, 11]. Sulfidy arsenu doprovázejí sulfidy jiných kovů, jako jsou rudy olova, železa, kobaltu či niklu a mědi. Arsen se poté získává vedlejší produkt při zpracování těchto rud. Oxid arsenitý, který vzniká při pyrometalurgickém zpracování rud, je zachytáván na elektrofiltrech a slouží jako základní látka pro výrobu všech arsenových preparátů [10].

Sloučeniny arsenu jsou využívány jako pesticidy, což je důvodem výskytu tohoto polokovu v některých kulturních rostlinách a ve vinných nápojích [1]. Arsen je i součástí prostředků sloužících ke konzervaci dřeva proti houbám, jako je Wolmanova sůl, obsahující

25 % arsenitanu sodného. Menšího množství arsenových preparátů je využíváno ve sklářství, v konzervačních prostředcích na kůže či u některých herbicidů [10]. Sloučenina arsenu je rovněž použita při výrobě elektroluminiscenčních (LED) diod. [6] Elementární arsen se používá pro výrobu slitin a k výrobě olověných broků pro dosažení perfektně kulového tvaru. Dále přídavek arsenu zvyšuje odolnost mědi vůči korozi [10].

Z geologických zdrojů je obvykle arsen vymýván do vody [5]. V některých oblastech však jeho přísun z lidské činnosti, jako je používání arsenových insekticidů a spalování fosilních paliv, stal velmi důležitým doplňkovým zdrojem znečištění životního prostředí.

K intoxikaci arsenem dochází obvykle prostřednictvím jídla nebo pitné vody [3], přičemž trojmocná forma tohoto prvku je toxicitější než forma pětimocná. Akutní otrava se vyznačuje bolestí hlavy, závratěmi a prudkými zažívacími potížemi, které mohou vyústit v selhání krevního oběhu a následnou smrt [1]. Letální dávka se pohybuje od 60 mg [10].

Chronické vystavení člověka arsenu je možné rozpoznat rohovatěním kůže a jejím šedozeleným zbarvením. Objevují se bílé proužky na nehtech, kde se sloučeniny akumulují. Sloučeniny arsenu jsou rovněž schopné překonat bariéru placenty a poškodit vyvíjející se plod. Trojmocný arsen reaguje s jednovaznými thiolovými skupinami enzymů, což má za následek zásah do metabolismu cukrů a tuků, a tedy blokaci tvorby metabolické energie. Během chronické otravy dále dochází k zánětům kůže, poškození nervového systému, aplastické anemii nebo zažívacím obtížím [1]. Světová zdravotnická organizace (WHO) rovněž došla k závěru, že vystavení arsenu je jednou z příčin rakoviny kůže, plic, ledvin a močového měchýře [3].

### 2.1.2 Kadmium

Kadmium je prvek patřící do II.B skupiny periodické soustavy prvků. Jedná se o namodralý až bílý měkký kov, který lze krájet nožem. Je kujné a tažné, na vzduchu ztrácí lesk, je rozpustné v kyselinách a rovněž je dobrým elektrickým vodičem [11]. Základní vlastnosti kadmia shrnuje Tabulka 2.2. [9].

Tabulka 2.2: Základní vlastnosti kadmia

Vlastnost	Hodnota
Protonové číslo	48
Atomová hmotnost	112,4
Počet přírodních izotopů	8
Elektronová konfigurace	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>
Elektronegativita	1,7
Hustota (25 °C) [g/cm <sup>3</sup> ]	8,65
Teplota tání [°C]	320,8

Kadmium je poměrně krátce známým prvkem, bylo objeveno německým chemikem Friedrichem Stromeyerem roku 1817, a to jako nečistota v uhličitanu zinečnatém [11]. Objevený prvek byl nazván podle řeckého slova *Kadmeia*, kterým byl ve starověku nazýván uhličitan zinečnatý.

Sloučeniny kadmia lze v přírodě nalézt především s rudami zinku, neboť oba prvky mají podobnou iontovou stavbu a elektronegativitu. Kadmium je tak získáváno jako vedlejší produkt například z tavení sfaleritu (ZnS), wurtzitu ((Fe, Zn)S) nebo smithsonitu (ZnCO<sub>3</sub>) [12]. Hlavními nalezišti těchto rud jsou USA, Kanada, Austrálie a Ruská federace. Celkové zastoupení v zemské kůře činí 0,1 ppm. Jako elementární se kadmium v přírodě nevyskytuje [11].

Pro své vlastnosti chránit železo před korozí je kadmium využíváno při výrobě plechů, a to především v automobilovém průmyslu. Je také používáno ke stabilizaci plastů [10]. Sulfid kademnatý (kadmiová žluť) a selenid kademnatý (kadmiová oranž) jsou používány jako barevné pigmenty [13], které jsou součástí plastů a barviv. Díky schopnosti zlepšovat mechano-chemické vlastnosti dalších kovů je kadmium přidáváno do slitin na bázi mědi. Důležité je také jeho využití v alkalických akumulátorech jako součást elektrod [10].

Do životního prostředí se kadmium dostává několika různými cestami. Únik do ovzduší nastává v důsledku spalování uhlí či odpadů a k úniku dochází také z rafinérií a z dolů. Do vodních zdrojů se kadmium uvolňuje z odpadních vod z domácností a průmyslu. Zdrojem znečištění půd bývají hnojiva obsahující určité množství tohoto těžkého kovu. V životním prostředí člověka je podstatným zdrojem kadmia cigaretový kouř [14], neboť tabák je jednou z rostlin akumulujících tento prvek [1] a absorpce kadmia plicemi je podstatně větší než gastrointestinálním traktem [5].

Pro nekuřáckou část populace je nejdůležitější intoxikace prostřednictvím jídla, kde jsou obsaženy pouze anorganické soli kadmia [5]. Ionty kadmia jsou snadno absorbovány kořeny rostlin a jsou uloženy v listech, plodech a semenech. Během růstu obilovin, jako je pšenice a rýže, je kadmium koncentrováno v zrnech. Tento těžký kov se rovněž akumuluje v živočišném mléce a tukové tkáni. Zdrojem kadmia mohou být i mořské plody.

Hlavními symptomy akutní otravy jsou nevolnost, zvracení, diarea, křeče trávicího ústrojí, také bolesti hlavy a intenzivní slinění [10]. V případě vysoké expozice dochází k šoku ze ztráty tekutin, selhání ledvin, srdce a plic, následované smrtí. Letální dávka se pohybuje od 350 mg.

Dlouhodobá expozice má za následek kumulaci v ledvinách a v játrech, které poškozují [14]. Absorbované kadmium je transportováno krví, kde se váže na proteiny v plazmě, a následně je dopraveno do tkání, kde se kumuluje. Biologický poločas je odhadován na 17-30 let [15]. Vzhledem k podobnému atomovému poloměru může kadmium nahrazovat zinek v biochemických strukturách, a tak může způsobit například inaktivaci některých enzymů. Rovněž je jednou z příčin vysokého krevního tlaku a destrukce červených krvinek. Chronická expozice má za následek také křehnutí kostí, případně až zborcení skeletu [1]. První případ poškození kostí byl zaznamenán s nemocí itai-itai v 50. letech 20. století v Japonsku. Dalším důsledkem je možné vyvolání rakoviny. Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC) klasifikovala kadmium do skupiny I, tedy do skupiny prokázaných karcinogenů pro člověka [5].

### 2.1.3 Měď

Měď je načervenalý kujný a tažný kov patřící do I.B skupiny periodické soustavy prvků. V elektrické vodivosti je na druhém místě za stříbrem a krom dobrého vodiče elektřiny je i dobrým vodičem tepla [11]. Základní vlastnosti mědi udává Tabulka 2.3 [9].

Tabulka 2.3: Základní vlastnosti mědi

Vlastnost	Hodnota
Protonové číslo	29
Atomová hmotnost	63,5
Počet přírodních izotopů	2
Elektronová konfigurace	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Elektronegativita	1,9
Hustota (20 °C) [g/cm <sup>3</sup> ]	8,95
Teplota tání [°C]	1083,0

Měď je lidstvem využívána po více než 5000 let. V době 3500 let př.n.l. již byla na Blízkém východě získávána redukcí rud za pomoci dřevěného uhlí a 3000 let př.n.l. začala být měď spolu s cínem součástí slitiny, což dalo za vznik tzv. době bronzové. Od té doby je měď stále jedním z nejdůležitějších kovů [9]. Latinský název, *cuprum*, je odvozen od ostrova Kypru, kde byl tento kov ve starověku těžen [11].

Nejvýznamnější minerály s obsahem mědi, které lze v přírodě nalézt, jsou chalkopyrit (CuFeS<sub>2</sub>), chalkocit (Cu<sub>2</sub>S), covellin (CuS), malachit (Cu(OH)<sub>2</sub>CuCO<sub>3</sub>) a kuprit (Cu<sub>2</sub>O) [11], přičemž chalkopyrit je sloučeninou nejrozšířenější. Odhaduje se, že ve formě chalkopyritu je obsaženo až 50 % veškeré mědi na Zemi [9]. Vzácně lze tento kov nalézt i jako elementární. Hlavními nalezišti jsou USA, Chile, Zambie, Peru či Kanada [11]. Celkový obsah v zemské kůře činí 68 ppm [9].

Z rud je měď získávána tavením, loužením s následným vysrážením či elektrolyzou. Následně je přibližně polovina produkce spotřebována pro výrobu elektrotechnických zařízení [10]. S ostatními prvky je měď využívána pro přípravu slitin, jako je bronz (Cu+Sn), mosaz (Cu+Zn), kupronikl nebo Monel (Cu+Ni). V chemii je součástí například Fehlingova činidla. Síran měďnatý má široké využití jako jed v oblasti zemědělství, jako algicid pro

čištění vody a rovněž je součástí tzv. Bordeaux směsi, která slouží jako fungicid. Krystalické sloučeniny obsahující měď a dvojmocné prvky jsou využívány jako supravodivé materiály [11].

I měď je, stejně jako ostatní těžké kovy, uvolňována do životního prostředí. Její emise do ovzduší reprezentuje jen malou část mědi dostávající se do přírody a zahrnuje jak přírodní zdroje znečištění, např. sopečné výbuchy nebo lesní požáry, tak i zdroje antropogenní, jako je výroba kovů, hutě a komunální spalovny [16, 17]. Měď kontaminující povrchové vody pochází obvykle ze slévárenských odpadů [10].

Pro živé organismy je měď esenciálním stopovým prvkem. Značný význam má v rostlinných metabolických procesech, např. je nezbytná pro metabolismus dusíku. Měď je i součástí mnoha oxidačně redukčních enzymových systémů, má tedy význam v procesu dýchání a fotosyntézy [10]. V lidském organismu je důležitá pro správný metabolismus železa a její nedostatek může vést ke zhoršené syntéze hemoglobinu a k anemickým stavům [1]. Denní příjem se jídlem a pitím u dospělého člověka pohybuje v rozmezí 1–3 mg [10].

Vyšší koncentrace tohoto kovu v těle mohou vést k vážnějším zdravotním potížím [1]. K akutní otravě dochází po požití zhruba 1 g mědi a projevuje se akutní gastroenteritidou [17]. Fatální otravy jsou extrémně vzácné vzhledem k tomu, že je při akutní otravě většina xenobiotika vyzvrácena [13].

Chronické vystavení větším koncentracím mědi má efekt zejména na játra, neboť se jedná o první místo, které je mědi před vstupem do krve vystaveno. Toxicita kovu se dále projevuje vznikem jaterní cirhózy, hemolýzou a poškozením ledvin a dalších orgánů [16]. Rovněž se projevuje zažívacími potížemi [17] a vysoké koncentrace mohou způsobit též oxidační poškození lipidů, bílkovin a DNA [16]. Dědičná metabolická porucha, projevující se chronickou akumulací mědi v játrech, ledvinách, mozku a rohovce kvůli neschopnosti měď vylučovat, se označuje jako Wilsonova choroba [1, 17]. Naopak neschopnost měď absorbovat do organismu je označována jako Mankesova choroba, která se vyznačuje poškozením nervového systému, fyzickou i duševní retardací a následným úmrtím [1].

#### 2.1.4 Nikl

Nikl je prvek patřící do VIII. B skupiny periodické soustavy prvků. Jedná se o stříbřitě bílý kov s vysokým leskem, který je zároveň tvrdý, pevný a vysoce odolný proti korozi [11]. Základní vlastnosti tohoto shrnuje Tabulka 2.4 [9].

Tabulka 2.4: Základní vlastnosti niklu

Vlastnost	Hodnota
Protonové číslo	28
Atomová hmotnost	58,7
Počet přírodních izotopů	5
Elektronová konfigurace	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Elektronegativita	1,8
Hustota (20 °C) [g/cm <sup>3</sup> ]	8,91
Teplota tání [°C]	1455,0

Slitiny niklu byly využívány dávno před objevením samotného prvku. Například v letech 1700–1400 př.n.l. připravovali Číňané slitinu nazvanou *pai thung*, jež obsahovala 40–70 % mědi, 10–20 % niklu a 5–40 % zinku [11]. Jako prvek byl nikl objeven v roce 1751 švédským chemikem Axelem Cronstedtem v rudě gersdorfit (NiAsS). Pojmenování nikl pochází z německého slova *Kupfernickel*, v překladu ďáblova měď, Tímto slovem středověcí horníci pojmenovali arsenid nikelnatý, když se mylně domnívali, že se kvůli jeho načervenalé barvě jednalo o rudu mědi.

V přírodě se vyskytují dva důležité typy rud niklu. Prvním z nich jsou silikátové rudy a oxidy, jako jsou garnierit ((Ni, Mg)<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>) nebo limonit ((Fe, Ni)O(OH)·nH<sub>2</sub>O), jejichž naleziště se nacházejí například v Nové Kaledonii, Austrálii či na Kubě. Druhým významným typem jsou sulfidy, například pentlandit ((Ni, Fe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>). Tato ruda se nachází například v Kanadě, Jižní Africe nebo v zemích bývalého Sovětského svazu. Celkový obsah niklu v zemské kůře činí 99 ppm [9] a jako elementární byl nalezen pouze v asteroidech [11].

Industriální produkce tohoto kovu zahrnuje komplikované pyrometalurgické a hydrometalurgické procesy [11] a nikl je posléze použit v nejrůznějších průmyslových a spotřebitelských odvětvích, kdy je asi 65 % vyrobeného niklu spotřebováno pro výrobu

nerozových ocelí a 20 % jako součást slitin specializovaných například pro letecké a vojenské využití [18]. Nikl lze nalézt také v mnoha předmětech běžného použití, jako jsou mince, náušnice, hodinky, přezky na opasek, kostice ve spodním prádle či mobilní telefony. Své využití našel nikl rovněž v dentálních a ortopedických implantátech [19] a dobíjecích bateriích. Oxid nikelnatý je využit jako pigment v keramických výrobcích [11].

Nikl se dostává do životního prostředí vlivem přírodních jevů, jako jsou sopečné emise a zvětrávání hornin a půd. Vysoká spotřeba výrobků obsahujících nikl však vede ke znečištění životního prostředí také vlivem člověka, a to především spalováním fosilních paliv, použitím v průmyslové výrobě a likvidací sloučenin niklu a jeho slitin [20]. K expozici člověka niklu pak dochází primárně vdechováním, požitím a pitnou vodou. Zvláště vysoké dávky mohou nastat u pracovníků v metalurgii. V lokalitách v okolí nikl zpracujícího průmyslu může být populace vystavena tomuto kovu skrze místní plodiny [21]. K významným parenterálním expozicím vedou implantace nikl obsahujících endoprotéz či časté nošení nebo zacházení se šperky a mincemi [20].

Nejznámějším negativním účinkem niklu na lidský organismus je kontaktní dermatitida, někdy označovaná jako niklový svrab, která se může vyskytnout u profesionálně i neprofesionálně exponovaných osob v důsledku kontaktu s předměty obsahujícími zmíněný kov [10]. Nicméně chronická expozice by také mohla vést k plicní fibróze a k onemocněním ledvin a kardiovaskulárního systému. Nejzávažnější obavy se týkají karcinogenity niklu. Epidemiologické studie sloučeniny niklu jasně včlenily mezi lidské karcinogeny na základě výskytu rakoviny plic a nosní dutiny u pracovníků těžby, tavení a rafinace niklu. Na základě těchto pozorování umístila Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny nikl do skupiny I [22].

Co se týče akutní toxicity, anorganické sloučeniny niklu vykazují malou možnost otravy [10]. Mimořádně jedovatý je však karbonyl niklu, který je nebezpečný hlavně latencí až několika dnů mezi příznaky akutní expozice, jako je nevolnost, bolest hlavy a dýchací obtíže, a rozvojem závažných poškození plic a mozku vedoucích i k smrti.

### 2.1.5 Olovo

Olovo je prvek patřící do IV.A skupiny periodické soustavy prvků. Jedná se o velmi měkký a vysoce poddajný kov, který je špatným tepelným a elektrickým vodičem a jehož barva je při odříznutí modro-bílá. Posléze jeho povrch podléhá oxidaci za vzniku ochranné vrstvy v podobě matně šedého uhličitanu olovnatého [11]. Základní vlastnosti tohoto prvku jsou shrnuty v Tabulce 2.5 [9].

Tabulka 2.5: Základní vlastnosti olova

Vlastnost	Hodnota
Protonové číslo	82
Atomová hmotnost	207,2
Počet přírodních izotopů	4
Elektronová konfigurace	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Elektronegativita	1,9
Hustota (20 °C) [g/cm <sup>3</sup> ]	11,34
Teplota tání [°C]	327,0

Olovo bylo pravděpodobně prvním kovem, kterého začalo lidstvo využívat [23]. Je známo, že bylo využíváno jako kalidlo a barvivo glazur a skla již v 5. tisíciletí př.n.l. V období starověku bylo olovo používáno v kosmetice, v Římské říši byly z olova tvořeno také kuchyňské náčiní a olověné trubky byly hlavním prvkem rozvodu vody. Jelikož Římané neznali cukr, sladili jídla a nápoje ovocným sirupem zvaným *sapa*. Tento sirup se vařil v olověných nádobách, a tak se v sirupu tvořil sladký octan olovnatý. Otrava olovem ze všech těchto zdrojů tudíž musela být ve starověkém Římě častou nemocí. V 60. letech minulého století byla dokonce publikována hypotéza, že otrava olovem mohla být příčinou pádu Římské říše. V největší míře bylo tohoto kovu využíváno v období industrializace, kdy bylo součástí keramiky, potrubí, oken, zbraní či barviv. V minulém století bylo také olovo součástí benzínu, a to ve formě tetraethylolova.

Obsah olova v zemské kůře činí 13 ppm, díky čemuž se jedná o nejhojněji vyskytující se těžký prvek na Zemi [9]. Tato hojnost souvisí se skutečností, že tři ze čtyř přirozeně se vyskytujících izotopů tohoto prvku (<sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb a <sup>208</sup>Pb) vznikají jako konečný stabilní izotop tří rozpadových řad. Pouze izotop <sup>204</sup>Pb je neradioaktivního původu. Nejdůležitějšími

rudami obsahujících olovo jsou galenit ( $\text{PbS}$ ), anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ), cerusit ( $\text{PbCO}_3$ ), pyromorfit ( $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ) a mimetit ( $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ ). Hlavními dodavateli olova získaného z rud jsou Austrálie, USA, země bývalého Sovětského svazu, Čína, Kanada a Peru.

V dnešní době je olovo rozsáhle upotřebeno zejména v olověných akumulátorech v automobilovém průmyslu. Tellurid olovnatý a selenid olovnatý jsou využívány ve fotovoltaice a také v detektorech infračerveného záření. Olovo je možné využít jako štítu při ochraně před radiací, například při rentgenovém vyšetření [11]. Taktéž ho lze nalézt ve slitinách či brocích [10].

Uvolňování olova do životního prostředí z přírodních zdrojů, jako jsou sopečné erupce, navátý prach a eroze, je v porovnání s antropogenními zdroji menší [24]. Zdroje lidské činnosti zahrnují těžbu a tavení rud, výrobu produktů obsahujících olovo, spalování uhlí, olejů a odpadů. Mnoho dalších zdrojů, především olovnatý benzín, barvy na bázi olova, pesticidy s arseničnanem olovnatým a potravinové konzervy, bylo odstraněno nebo striktně regulováno vzhledem k toxicitě tohoto prvku. Vzhledem k tomu, že olovo nedegraduje, mají tyto dřívější zdroje stále vliv na vyšších koncentracích olova v životním prostředí.

Důsledků působení olova na lidský organismus je značné množství [10]. Nejčastější formou akutní otravy bývá postižení trávicího ústrojí, kdy počátečními příznaky mohou být anorexie, zácpa a kolikovitě záchvaty. Chronická otrava se začíná projevovat pomalu, a to nejdříve příznaky jako jsou malátnost, nechutenství, únava. Nemocní jsou nápadně bledí, častý je šedý lem na dásních. Nejvíce je při intoxikaci postižen krvetvorný, nervový a trávicí systém a taktéž ledviny.

V krvetvorném systému olovo inhibuje syntézu hemoglobinu, což následně vede k anemii. Také dochází ke snížení doby života červených krvinek, neboť na sebe váží až 99 % olova obsaženého v krvi, čímž jsou jejich buněčné membrány destabilizovány. Toxický efekt na nervovou soustavu se u dospělých projevuje spíše postižením periferních nervů, zatímco u dětí je postižena centrální nervová soustava. Jakmile se olovo dostane do mozku, dochází k jeho poškození, které může vést k řadě neurologických poruch, mentální retardaci, problémům s chováním, poškození nervů a případně též k Alzheimerově nemoci, Parkinsonově nemoci a schizofrenii. Velmi vysoké koncentrace olova mohou způsobit delirium, křeče i koma. V ledvinách olovo způsobuje akutní a chronickou nefropatii, kdy dochází k dočasným i trvalým morfologickým a funkčním změnám tkáně, jež v krajních případech vedou až k selhání ledvin. Je také známo, že má olovo vliv na metabolismus kostí,

kde se v lidském těle primárně hromadí. Posléze se věkem, případně během těhotenství či kojení, může kov znovu uvolňovat zpět do těla [24]. Možný vznik rakoviny nebyl u olova zcela prokázán, a tak bylo spolu se svými anorganickými sloučeninami v roce 2006 zapsáno Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny na seznam 2A, tedy seznam možných karcinogenů [25].

### 2.1.6 Zinek

Zinek je modrobílý lesklý kov patřící do II.B skupiny periodické soustavy prvků. Při běžných teplotách je tvrdý a křehký, kujným se stává mezi 100 a 150 °C, při vyšších teplotách je opět křehký. Je dobrým elektrickým vodičem a jedním z nejvíce užívaným kovem [11]. Základní vlastnosti zinku shrnuje Tabulka 2.6 [9].

Tabulka 2.6: Základní vlastnosti zinku

Vlastnost	Hodnota
Protonové číslo	30
Atomová hmotnost	65,4
Počet přírodních izotopů	5
Elektronová konfigurace	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>
Elektronegativita	1,6
Hustota (25 °C) [g/cm <sup>3</sup> ]	7,14
Teplota tání [°C]	419,5

První použití zinku je dokázáno v palestinské mosazi obsahující přibližně 23 % zinku datované do období 1400–1000 let př.n.l., která byla připravena smíšením mědi a zinkové rudy. Podobným způsobem byla mosaz připravována také Římany na Krétě a v Německu. Jako čistého kovu bylo zinku zřejmě nejdříve využíváno ve 12. století v Indii a posléze v Číně, kde byly za dynastie Ming (1368–1644) vyráběny zinkové mince. V Evropě nebyl čistý zinek připravován, a tak byl z Číny dovážen Východoindickou společností [9]. První zinková huť byla zřízena až v roce 1743 v britském Bristolu [10]. Název kovu je pravděpodobně odvozen od německého slova *Zinke* označujícího hrot či zub, a to kvůli vzhledu zinkových krystalů [9].

Jedná se o chalkofilní prvek, tudíž nejdůležitější rudu zinku tvoří sulfid [9]. Následným zvětráváním těchto hornin byl zinek z části vyluhován a poté se vysrážel jako uhličitan či křemičitan. Hlavními rudami zinku jsou tedy sfalerit (ZnS) a kalamín (ZnCO<sub>3</sub>), jejichž významná naleziště se nacházejí v Kanadě, USA a Austrálii. Méně významnými rudami jsou například hemimorfit (Zn<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) a franklinit ((Zn, Fe)O·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Celkový obsah zinku v zemské kůře činí 76 ppm.

Zinku je nejvíce využíváno jako antikorozní složky při galvanizaci a široce se také uplatňuje při výrobě slitin [11]. Zinek je rovněž součástí anody v některých bateriích (Zn-C, Zn-Li, alkalické). Oxid zinečnatý je používán jako bílý pigment v barvách, v gumárenském a plastikářském průmyslu slouží jako ochrana výrobků před UV zářením. Sulfid zinečnatý nachází uplatnění pro své luminiscenční vlastnosti v ručičkách hodin, televizních obrazovkách či v luminiscenčních nátěrech. Dithiokarbamat zinečnatý je v zemědělství využíván pro fungicidní účinky. Glukonát zinečnatý slouží jako doplněk stravy.

Celkové množství uvolněného zinku do životního prostředí je jen zčásti způsobeno jeho průmyslovým využitím [12]. Přírodní procesy jako sopečná aktivita, lesní požáry nebo vítr uvolňují do atmosféry zhruba 40 % z celkového emitovaného množství. Zbylé kvantum zinku pochází z lidské činnosti, například z dopravy, spalování uhlí a paliv či užívání hnojiv.

Zinek je esenciálním prvkem, který může mít patologické účinky jak při jeho nedostatku, tak při přebytku [26]. Je součástí více než tří set enzymů, a dokonce vyššího počtu dalších proteinů, což dokazuje jeho nepostradatelnou roli pro lidské zdraví. Optimální metabolismus nukleových kyselin a proteinů, stejně jako růst, dělení, funkce a zánik buněk, vyžadují jisté množství tohoto prvku [27]. V lidském těle se až 90 % zinku nachází v kostech a svalech, ostatní orgány obsahující zinek jsou například prostata, játra, ledviny, srdce a mozek [26, 27]. Předávkování zinkem je vzácné, zato nedostatek zinku je rozšířený a má škodlivý dopad na růst, vývoj neuronů a imunitu a v těžkých případech jsou jeho následky smrtelné. Nedostatek zinku způsobený podvýživou a potravinami s nízkou biologickou dostupností, stárnutím, některými nemocemi nebo porušením homeostázy je mnohem častějším rizikem pro lidské zdraví než intoxikace, ke které může dojít třemi hlavními cestami: inhalací, skrz kůži a požitím [27].

K inhalaci dýmu obsahujícího zinek dochází obvykle u průmyslových procesů, jako je galvanizace, přičemž jsou postiženi primárně výrobní dělníci. Další skupinou, ve které bylo popsáno několik případů inhalace zinek obsahujícího dýmu, jsou vojáci, neboť

dýmavnice obsahují oxid a chlorid zinečnatý [27]. Dochází ke stavu nazvaného jako horečka slévačů. Symptomy jsou horečka, bolest svalů nevolnost, únava a dušnost [26, 27]. Co se týče vystavení skrz kůži, je známo, že zinek je běžnou součástí některých přípravků k ošetření ran. Rozsah absorpce zinku je ovlivněn pH kůže, chemickou formou a množstvím zinku v léčivu. Celkově vzato je obecně přijímáno, že expozice zinku skrz kůži nepředstavuje významné patologické riziko [26]. Většina zpráv o akutní intoxikaci zinkem se týkala otravy z jídla způsobené například skladováním jídla či nápojů v galvanizovaných nádobách. Příznaky zahrnovaly nevolnost, zvracení, bolest v epigastriu, křeče a průjem. Případy akutní otravy zinkem jsou však naštěstí poměrně vzácné. Dlouhodobé požívání dávek výrazně překračujících doporučenou denní dávku zinku (15 mg/den) je spojováno s nedostatkem mědi s doprovodnými příznaky anemie, zhoršenou imunitní funkcí a s nežádoucími účinky na poměr lipoproteinu s nízkou hustotou a lipoproteinu s vysokou hustotou (LDL/HDL) cholesterolu [28].

Zatímco několik jiných kovů je známými karcinogeny, zinek není obecně považován jako původce vzniku rakoviny [27]. Nahrazení zinku ve strukturách, které ho váží, může být hlavním mechanismem karcinogenity u kovů jako kadmium, kobalt, nikl či arsen. Jedním prozkoumaným příkladem, kde se pravděpodobně zinek zapojuje do rakovinného bujení, je adenokarcinom prostaty. Hladiny zinku jsou v karcinomu značně nižší než v okolní zdravé tkáni, což naznačuje účast zinku ve zhoubném bujení.

## **2.2 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem**

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) je analytická metoda kombinující indukčně vázané plazma (ICP) jako zdroj kladně nabitých částic a hmotnostní spektrometrie (MS), která tyto částice deteguje [29]. Jedná se o víceprvkovou metodu, která má v současné době nejnižší meze detekce z běžně užívaných analytických metod, navíc s velkým koncentračním rozsahem stanovení. Metoda dále předčí klasické metody atomové absorpční i emisní spektrometrie svým simultánním charakterem, vysokou univerzálností, citlivostí i rychlostí, i když za cenu vysokých pořizovacích a provozních nákladů [30]. První komerčně dostupný přístroj ICP-MS se na trhu objevil v 80. letech 20. století, původně pro potřebu geologických, oceánografických a ekologických laboratoří. Jeho využití však brzy našel i průmysl, medicína, armáda, policie, ale i akademická pracoviště [29].

### 2.2.1 Úpravy vzorků před analýzou ICP-MS

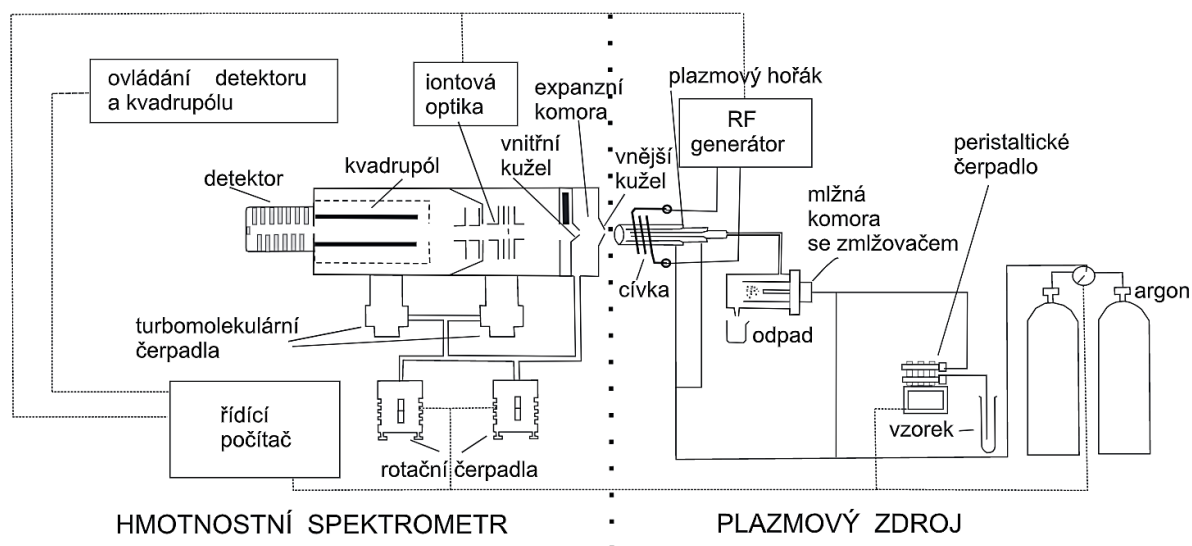
Poté, co jsou získány vzorky, následuje obvykle před analýzou vhodná úprava vzorků [31]. Účelem tohoto kroku je změnit formu vzorku tak, aby byl kompatibilní s vybranou analytickou technikou a aby nebylo změněno jeho chemické složení.

U environmentálních či biologických vzorků se často používá rozklad v anorganických kyselinách nebo jejich směsích [31]. Pro dosažení rychlejšího rozkladu jsou zkumavky se vzorky a kyselinami umístěny do blokového termostatu. V poslední době se často používá rozklad tuhých vzorků kyselinami a dalšími činidly, nejčastěji kyseliny dusičné a peroxidu vodíku, v uzavřených nádobách při vyšší teplotě a tlaku a za pomoci mikrovlnného záření. V případě odolných minerálů je však nutný rozklad tavením a po zchladnutí rozpuštění ve zředěné kyselině dusičné. Vzorky vod bývají před vnesením do přístroje filtrovány pro odstranění znečišťujících částic, které by mohly způsobit například zanesení zmlžovací části pro zavádění vzorku do plazmatu. Rovněž je často nutné vzorek okyselit kyselinou dusičnou pro prevenci usazování iontů kovů na stěnách zkumavek.

Vzhledem k nízké účinnosti zmlžování vzorku lze pro dosažení efektivnějšího transportu analytu do plazmatu využít u hydridotvorných prvků generování jejich hydridů. Obvykle je za tímto účelem využito reakce s tetrahydridoboritanem sodným. Tímto postupem mohou být sníženy limity detekce a rovněž je dosaženo oddělení analytu od potenciálně rušivých vlivů matrice [31]. Další možností úpravy vzorků před analýzou je využití průtokové injekční analýzy (FIA). Úprava je prováděna v uzavřeném systému a je možné vnést pouze malý objem vzorku. Navíc je minimalizována možnost kontaminace vzorku a díky případné kinetické diskriminaci mohou být sníženy i případné interference [32].

### 2.2.2 Instrumentace

Základní části ICP-MS spektrometrů zahrnují zařízení pro přívod vzorku, iontový zdroj, rozhraní mezi iontovým zdrojem a hmotnostním spektrometrem, iontovou optiku, kolizně-reakční celu, analyzátor, detektor, vakuový systém a řídicí jednotku [30]. Schéma instrumentace je vyobrazeno na Obr. 2.1 [29].

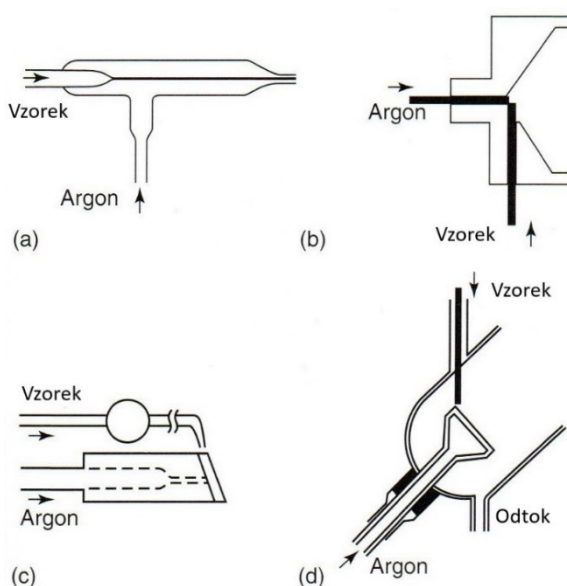


Obr. 2.1 Schéma ICP-MS instrumentace (převzato z [29])

### 2.2.2.1 Zavádění vzorku do plazmatu

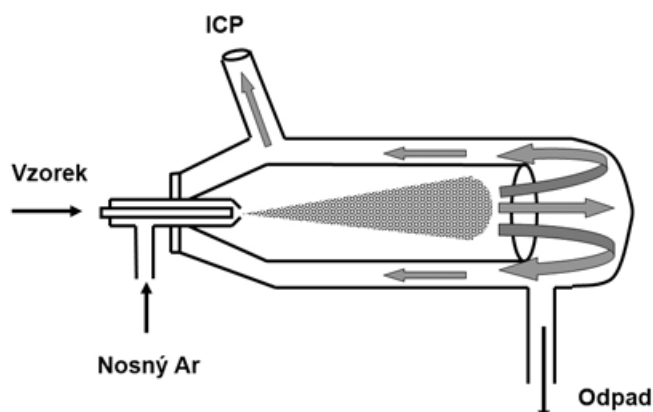
V prvkové hmotnostní spektrometrii musí být vzorek zaveden do plazmatu jako jemný aerosol [33]. Ten by měl do horkých zón plazmatu vstupovat s nízkou rychlostí vstříkovaní, aby bylo dosaženo dostatečného času potřebného pro účinnou atomizaci a excitaci analytu. Proto by průtok nosného plynu neměl přesáhnout 1–2 ml/min.

Roztoky jsou do ICP zpravidla vnášeny za pomoci pneumatických zmlžovačů, které jsou založeny na procházení plynu přes povrch kapaliny za tvorby malých kapiček [33]. Mezi obvyklé typy pneumatických zmlžovačů patří koncentrický, úhlový, Babingtonův a fritový zmlžovač, jež jsou vyobrazeny na Obr. 2.2.



Obr. 2.2 Typy pneumatických zmlžovačů: a) koncentrický, b) úhlový, c) Babingtonův, d) fritový (převzato z cit. [33], upraveno)

Další možností, jak zavést vzorek do plazmatu, jsou mlžné komory, jež mají funkci oddělení větších částic a jejich odvedení do odpadu. Potřebují více času pro zaplnění jejich prostoru tvořeným aerosolem, což může vést ke chvostování některých signálů [33]. V současné době jsou používány 3 typy mlžných komor: Scottova, cyklonová a konická, z nichž nejčastěji je využíváno Scottovy vyobrazené na Obr. 2.3 [30].



Obr. 2.3 Mlžná komora dle Scotta (převzato z cit. [30] upraveno)

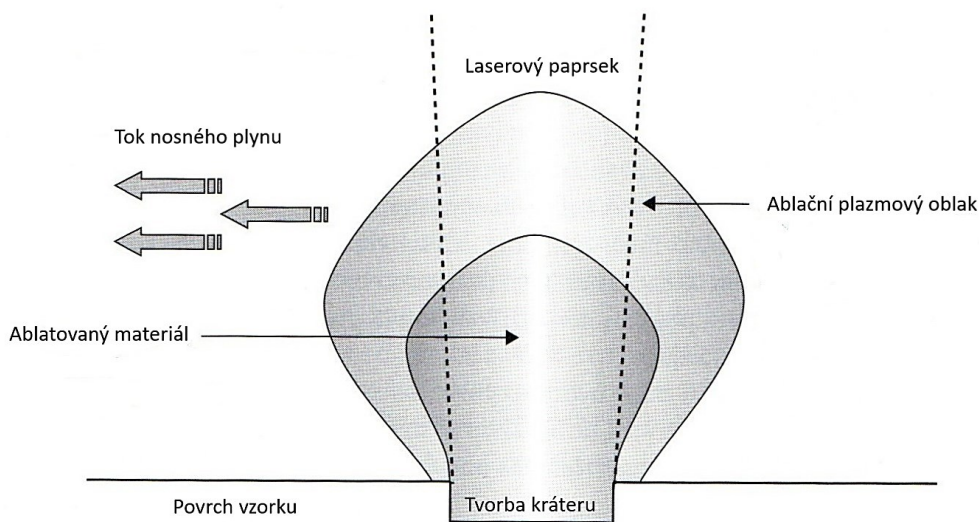
Kapalný vzorek lze do plazmatu vnést taktéž za pomoci ultrazvukového zmlžovače. Roztok je čerpán peristaltickou pumpou na transduktor tvořen piezoelektrickým krystalem. Ten je buzen ultrazvukovými vlnami v rozsahu frekvencí mezi 200 kHz a 10 MHz a tlakové pulzy vyvolávají tříštění kapalinového filmu na jemné částice aerosolu. Přiváděný nosný plyn tvorbu aerosolu neovlivňuje a jeho průtok tak může být optimalizován nezávisle na tvorbě kapiček. Výsledkem je až desetinásobné zlepšení detekčních limitů [30, 31], avšak vysoká účinnost tvorby aerosolu způsobuje nadměrnou zátěž výboje rozpouštědlem. Proto jsou komerční ultrazvukové zmlžovače navíc vybaveny desolvatační jednotkou [30].

Plynné vzorky, generované hydridy či další těkavé sloučeniny a ablatované částice jsou vnášeny do plazmatu přímo v proudu argonu kontinuálně nebo diskontinuálně pomocí dávkovacího kohoutu [30]. Plynné částice mohou být taktéž absorbovány v kapalinách nebo adsorbovány na pevných sorbentech a poté zpracovány jako kapalné vzorky.

Pro malé objemy vzorku (10–100  $\mu\text{l}$ ) či pro pevné vzorky lze využít metody elektrotermického vypařování. Vzorek je vpraven přímo do atomizátoru, který je odporově vyhříván procházením elektrického proudu skrz jeho stěny. U každého vzorku je posléze užito programu s postupně se zvyšující teplotou. Pokud je vzorek kapalný, je nejdříve vysušen, poté se je teplota zvýšena natolik, aby bylo odstraněno co nejvíce potenciálně interferující matrice a zároveň nedošlo ke ztrátě analytu. Nakonec následuje krok

vysokoteplotního vypařování, kdy je analyt odstraněn z elektrotermického atomizátoru a je nosným plynem transportován do plazmatu [31]. Výhodou této metody je možnost analýzy velmi malých objemů vzorku, stejně tak možnost stanovení nízkých koncentrací analytu a odstranění mnoha interferentů. Účinnost transportu do plazmatu může být rovněž velmi vysoká [31, 33], což vede ke zlepšení citlivosti a limitu detekce. Nevýhodou celého postupu je však jeho časová náročnost [31].

Další možností zavádění pevných vzorků do plazmatu je využití laserové ablace (LA). Laserová ablace využívá interakce svazku fotonů o vysoké intenzitě s pevným vzorkem. Vzorek je taven, odpařen a erodován během procesu zahrnujícího tvorbu a vypuzení atomů, iontů a molekul, roztavených kapek a pevných částic. To je provázáno vznikem laserového mikroplazmatu. Při interakci laserového paprsku se se vzorkem se uplatňují mechanismy termické (odpařování) a netermické (ablace). Aerosol vzniklý v ablační cele je poté vymyt nosným plynem a transportován do ICP [34]. Kromě ablační cely pro umístění vzorku se sestava pro LA skládá také z laseru, mikroskopu, optických čoček a CCD kamery pro nastavení pozice vzorkování [35]. Využívány jsou zejména tři typy laserů: rubínový, Nd:YAG (yttrium-hliníkový granát dopovaný neodymem) a excimerové, přičemž Nd:YAG laser je nejpoužívanější [35, 36]. Proces LA je vyobrazen na Obr. 2.4 [33].



Obr. 2.4 Proces laserové ablace (převzato z cit. [33], upraveno)

Stejně jako ostatní typy zavádění vzorku do ICP má i laserová ablace své výhody a nevýhody [35]. Výhodami jsou například výrazné zkrácení doby analýzy vzhledem k žádné nebo minimální úpravě vzorku, možnost analýzy chemicky inertních prvků jako zirkon a titan, potřeba jen nepatrného množství vzorku, možnost pouze lokální analýzy

a možná analýza poměru izotopů. Mezi nevýhody patří optimalizace laseru v závislosti na typu matrice, nedostatek referenčních materiálů či nemožnost ředění vzorku.

### 2.2.2.2 Indukčně vázané plazma a plazmová hlavice

Na rozdíl od plamene, kde je kinetická energie částic potřebná pro srážkové procesy (disociace, atomizace, ionizace) získávána ze spalného tepla paliva, v ICP výboji získávají volné elektrony energii z vnějšího zdroje, tedy z  $\nu f$  elektromagnetického pole indukční cívky [30]. Pracovní plyn, obvykle argon, je za atmosférického tlaku zaveden do plazmové hlavice. ICP je iniciováno jiskrou z Teslova transformátoru [30, 37, 38] a uvolněné elektrony jsou urychleny  $\nu f$  elektromagnetickým polem indukční cívky, což způsobuje lavinovitou ionizaci argonu [30]:



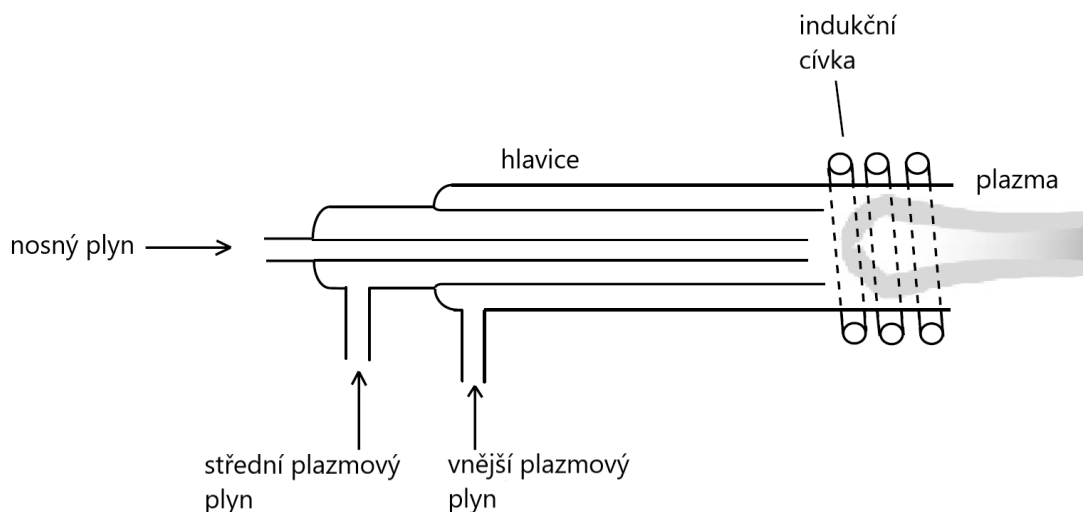
Ionizovaný plyn dále postupuje dále do plazmové hlavice a vzniklý sekundární  $\nu f$  proud zahřívá plazma na teplotu, kdy přejde v dobře vodivé plazma, které se nadále udržuje samo indukovaným  $\nu f$  proudem. Vytvořené samo sebe udržující plazma má kapkovitý tvar [30] a teplota v něm dosahuje velmi vysokých teplot v rozmezí 6 000 a 10 000 K. Při nedostatečném proudu plynu by tak plazma hlavicí roztavilo, proto je normálně plazma izolováno od stěn hlavice vnějším plazmovým plynem [38].

Průchodem aerosolu vzorku plazmatem vzniká pára, následně atomy a ionty. Množství a zastoupení jednotlivých iontů závisí na zejména na energii v plazmatu oscilujících elektronů. Minimální energie elektronů potřebná pro ionizaci molekuly či atomu se nazývá ionizační energie nebo ionizační potenciál. Velká skupina atomů má první ionizační energii menší než argon a získá v argonovém plazmatu energii nutnou k vytvoření kladně nabitých iontů. Tyto prvky je tedy možné pomocí plazmatu ionizovat a následně analyzovat. Ostatní prvky, jako je fluor nebo vzácné plyny, není možné v tomto prostředí ionizovat, a tedy ani analyzovat [29]. Rozdělení ionizačních energií prvků podává Tabulka 2.7 [39].

Tabulka 2.7 Hodnoty ionizační energie prvků pro jednu a dvojitě nabitě ionty

Ionizační energie [eV]	Ionty X <sup>+</sup>	Ionty X <sup>2+</sup>
<7	Li, Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Tl, Ra, Ac, Th, U	
7-8	Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Mo, Tc, Ru, Rh, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Re, Pb, Bi	
8-9	B, Si, Pd, Cd, Os, Ir, Pt, Po	
9-10	Be, Zn, As, Se, Te, Au	
10-11	P, S, I, Hg, Rn	Ba, Ce, Pr, Nd, Ra
11-12	C, Br	Ca, Sr, La, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er
12-13		Sc, Y, Gd, Tm, Yb, Th, U, Ac
13-14		Ti, Zr, Lu
14-15	N	V, Nb, Hf
15-16	Ar	Mg, Mn, Ge, Pb
>16	He, F, Ne	Ostatní prvky

Samotná plazmová hlavice sestává ze soustavy tří soustředně uspořádaných křemenných trubic, kterými proudí tři toky pracovního plynu: vnější (s průtokem 7-20 l/min), střední (o průtoku do 1 l/min) a nosný (s průtokem 0,5-1,5 l/min). Vnější plazmový plyn je nositelem výboje, střední plazmový plyn izoluje plazma od prostřední trubice, nosný plyn transportuje vzorek. Zároveň je hlavice umístěna souose v indukční cívice [30] o 1,5 závitů a chlazené vodou [33]. Hlavice má následující funkce: 1) izoluje plazma od indukční cívky; 2) usměřňuje tok vnějšího plazmového plynu tak, aby byly vytvořeny podmínky pro iniciaci a udržení středního plazmového plynu; 4) umožňuje zavádění vzorku do plazmatu pomocí nosného plynu [30]. Plazmovou hlavici zobrazuje Obr. 2.5 [40].

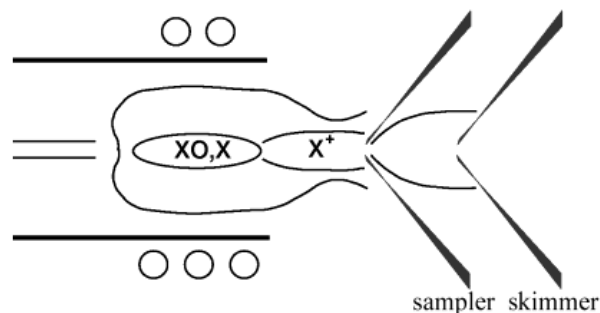


Obr. 2.5 Schéma plazmové hlavice (převzato z [40], upraveno)

### 2.2.2.3 Rozhraní mezi iontovým zdrojem a hmotnostním spektrometrem

Rozhraní, interface, mezi iontovým zdrojem a hmotnostním spektrometrem je jednou z nejnáročnějších a nejvíce namáhanou částí ICP-MS přístroje, neboť je v přímém styku s plazmatem. Interface zajišťuje efektivní oddělení hlavního toku argonu od středního toku atomů a iontů analyzovaného vzorku. Je tvořen dvěma vodou chlazenými kužely, nazvanými sampler a skimmer, s otvory kolem 1 mm na jejich vrcholech [30]. Sampler a skimmer jsou obvykle vyrobeny z nerezové oceli, sampler může být také vyroben z mědi pro zajištění lepší tepelné vodivosti. V případě vzorků s obsahem kyseliny fluorovodíkové může být využito sampleru z platiny [41]. Životnost kuželů závisí především na matrici vzorků. Při použití 1% kyseliny dusičné se jedná o životnost řádu měsíců, v případě 10% kyseliny sírové několika dnů. Jemnými prostředky se provádí čištění interface, neboť usazeniny mohou způsobit změnu efektivního průřezu v otvoru kónusu [30].

V prostoru mezi samplerem a skimmerem je vývěvou udržován tlak cca 500 Pa, přičemž rychlost expandujícího plynu mírně přesahuje rychlost zvuku [30]. V určité vzdálenosti za vstupním kónusem se vytváří tzv. Machovo diskontinuum. Za tímto bodem by vlivem turbulencí došlo k míchání proudění separovaného plynu s okolním plynem, Proto je ve vzdálenosti 6 až 7 mm od sampleru umístěn skimmer, který zabraňuje nežádoucí turbulenci iontového svazku. Schéma interface je vyobrazeno na Obr. 2.6.



Obr. 2.6 Schéma interface (převzato z [30])

#### 2.2.2.4 Iontová optika

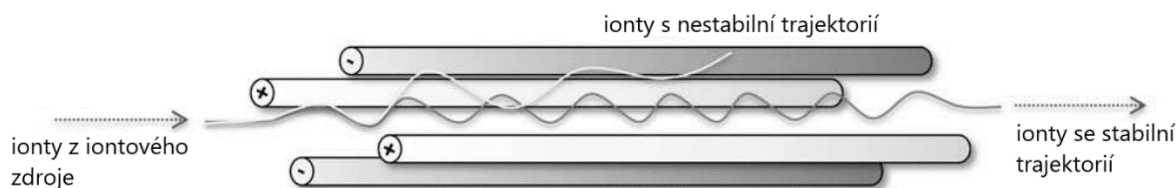
Plynový paprsek po opuštění druhého kónusu přechází do hlubokého vakua získaného součinností olejové vývěvy a turbomolekulární pumpy [30]. Tento paprsek je proudem iontů, elektricky nenabitých částic a fotonů. Před vstupem do analyzátoru je nutné získat zaostřený proud iontů, ze kterého byly odstraněny fotony, elektroneutrální částice a část iontů, jež by mohly zvyšovat šum detektoru. K odseparování nenabitých částic a fotonů stačí do jejich dráhy umístit mechanickou překážku, například kovový terčík, o kterou se tyto částice zastaví. Analyzované ionty jsou nejdříve přesně tvarovaným elektrickým polem, vytvořeného pomocí iontových čoček, vychýleny, aby se vyhnuly kovovému terčíku. Posléze jsou před vstupem do analyzátoru opět zaostřeny do svazku.

#### 2.2.2.5 Analyzátor iontů

Pro rozdělení jednotlivých iontů podle jejich poměru  $m/z$  slouží tzv. analyzátor iontů [30]. Většina ICP-MS přístrojů využívá kvadrupólový analyzátor (Q-MS). Je možné také využít další analyzátor, jako je průletový (time of flight, TOF-MS), se sektorovým polem (SF-MS) či iontová past (IT-MS).

Kvadrupólový hmotnostní analyzátor pracuje jako filtr, podél jehož osy procházejí jen ionty o určitém poměru  $m/z$ . Výrobně je poměrně jednoduchý, obvykle sestává ze čtyř kovových elektrod kruhového nebo parabolického průřezu [30], na které je přivedena kombinace střídavého a stejnosměrného napětí (elektrody naproti sobě mají vždy stejnou polaritu). Na základě velikosti vloženého stejnosměrného napětí a amplitudy střídavého napětí v daném okamžiku se ionty s určitou hodnotou  $m/z$  pohybují po stabilní trajektorii dále směrem k detektoru. Ionty s nestabilní trajektorií jsou vychýleny a na detektor nedopadají. Kvadrupólový analyzátor může pracovat ve dvou režimech. Buď ve skenovacím režimu, kdy se kontinuálně mění elektrické pole. To umožňuje proměřit všechny hodnoty

$m/z$  v krátkém časovém úseku. Anebo se nastaví elektrické pole kvadrupólu tak, aby procházely ionty pouze s příslušnou velikostí  $m/z$  – tzv. SIM, single ion monitoring. Schéma a činnost kvadrupólu je zobrazena na Obr. 2.7 [42].



Obr. 2.7 Schéma a funkce kvadrupólového analyzátoru (převzato z [42], upraveno)

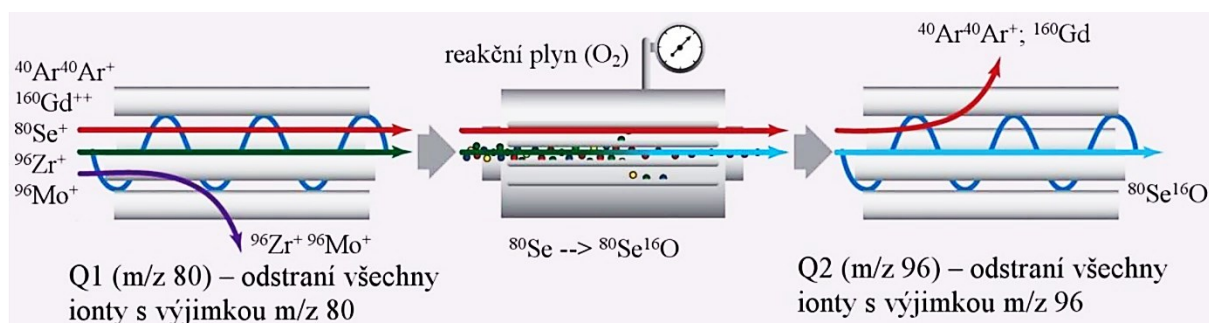
Vzhledem k výskytu polyatomických spektrálních interferencí jsou dnes využívány sestavy využívající spojení kvadrupólu a kolizně-reakční cely [43]. Ionty vcházejí pod vakuem do kolizně-reakční cely, která předchází kvadrupólovému analyzátoru. Tato cely je napuštěna kolizním či reakčním plynem se skládá z multipólu (kvadrupólu, hexapólu či oktapólu) pracujícího v radiofrekvenčním (RF) módu. RF pole neodděluje hmotnosti jako klasický kvadrupól, ale má efekt na soustředění iontů, které následně kolidují a reagují s molekulami kolizního/reakčního plynu. Molekulárně-iontovými kolizemi a reakcemi jsou polyatomické interferující ionty převedeny na neškodné, nebo je analyt převeden na jiný iont prostý interference. V praxi však se uskutečňují sekundární reakce a kolize, kterými jsou vytvářeny jiné nežádoucí interferenty. Jsou využívány dva přístupy k odstranění produktů těchto nechtěných interakcí: diskriminace kinetické energie a diskriminace filtrací hmotnosti.

Diskriminace kinetické energie se dosahuje nastavením mírně zápornějšího potenciálu kolizní cely, než je potenciál hmotnostního filtru [43]. To znamená, že ionty vzniklé srážkou v cele mají v důsledku srážky s molekulami plynu nižší kinetickou energii a jsou odstraněny. Ionty analytu, které mají vyšší kinetickou energii, procházejí dále do hmotnostního analyzátoru. Jako kolizních plynů se využívá málo reaktivních plynů, jako jsou helium, vodík či xenon.

Diskriminace filtrací hmotnosti využívá kvadrupól uvnitř cely jako selektivního hmotnostního filtru [43]. Do cely je taktéž vpuštěn plyn, tentokrát reaktivní, jako je amoniak či methan. Plynné molekuly reagují s interferujícími ionty za vzniku specií odlišné hmotnosti od analytu nebo za vzniku nenabitých molekul. Analyt posléze opouští reakční celu bez interferentů a putuje dále do hmotnostního analyzátoru.

### 2.2.2.5.1 QQQ analyzátor

V poslední době je také využíváno tzv. tandemových analyzátorů [30]. Jedním z nich je QQQ analyzátor, jenž má v porovnání s klasickou sestavou kolizně-reakční cela + kvadrupólový analyzátor ještě jeden kvadrupól navíc. Schéma QQQ systému je znázorněno na Obr. 2.8.



Obr. 2.8 Schéma QQQ analyzátoru (převzato z [30])

Příkladem separace iontů na QQQ analyzátoru může být například stanovení selenu, kdy je první kvadrupól (Q1) nastaven na propuštění iontů o hodnotě  $m/z = 80$ . Skrz Q1 tedy projdou ionty  $^{80}\text{Se}^+$ ,  $^{160}\text{Gd}^{++}$ ,  $^{160}\text{Dy}^{++}$  a  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$  [30]. Ostatní ionty se vybijí nárazem na tyč kvadrupólu a zůstanou uvnitř. Prošlé ionty vstupují do reakční cely naplněné kyslíkem, kde dochází k tvorbě dceřiného iontu  $^{80}\text{Se}^{16}\text{O}^+$ . Druhý kvadrupól (Q2) je nastaven na průchod iontů o  $m/z = 96$ . Ionty o  $m/z = 80$  tedy zůstanou uvnitř Q2 a nedopadají na detektor jako ionty  $^{80}\text{Se}^{16}\text{O}^+$ .

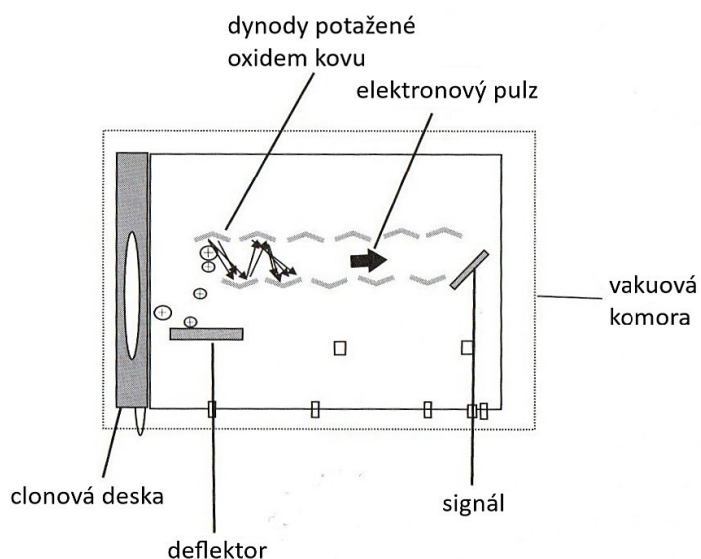
### 2.2.2.6 Detektor

Během doby využívání techniky ICP-MS byly používány elektronásobiče pro nízké iontové toky a Faradayovy kelímky pro vysoké iontové toky [43]. Dnes je většina přístrojů ICP-MS používaných pro ultrastopovou analýzu vybavena elektronásobičem s diskretními dynodami.

Faradayův kelímek je konstrukčně jednoduchý, má nízkou citlivost a velkou časovou konstantu [30]. Skládá se z kolektorové elektrody obklopené klecí, přičemž elektroda je umístěna pod úhlem tak, aby na ni dopadaly ionty z analyzátoru [31]. Není vhodný pro účely ultrastopové analýzy, neboť je jeho dolní pracovní rozsah v řádu  $10^4$  cps. Z tohoto důvodu je obvykle používán ve spojení s elektronásobičem s kontinuální dynodou (CEM) nebo s elektronásobičem s diskretními dynodami [43].

Elektronásobič s kontinuální dynodou se vyznačuje vysokou citlivostí krátkou časovou konstantou, ale relativně krátkou časovou životností [30]. Jedná se o otevřený skleněný kužel potažený materiálem polovodičového typu, který generuje elektrony po dopadu iontů na jeho povrch. Po vyjití z analyzátoru je iont přitahován záporným potenciálem kužele. Jakmile iont dopadne na jeho povrch, je vytvořen jeden nebo více elektronů. Potenciál uvnitř kuželu se mění, takže se sekundární elektrony pohybují směrem dále. Při zasažení povrchu elektronem jsou emitovány další sekundární elektrony, což se mnohokrát opakuje. Výsledkem je tak pulz, jenž obsahuje miliony generovaných elektronů a jenž je čten na bázi násobičů [31, 43].

Elektronový násobič s diskrétními dynodami má vysokou citlivost a poměrně malou časovou konstantu [30]. Pracuje na podobném principu jako elektronásobič s kontinuální dynodou. Detektor je umístěn mimo osu, aby se minimalizoval šum pozadí z bludného záření iontového zdroje. V okamžiku opuštění kvadrupólu iont proletí zakřivenou drahou a dopadá na první z 15 až 18 dynod. Dopadem na první dynodu jsou uvolněny sekundární elektrony. Elektro-optický design dynod umožňuje urychlení a dopad elektronů na další dynodu, kde je generováno více elektronů. Tento proces se u každé dynody opakuje a výsledný pulz je zachycen multiplikačním kolektorem nebo anodou [43]. Schéma elektronásobiče s diskrétními dynodami je zobrazeno na Obr. 2.9 [31].



Obr. 2.9 Schéma elektronového násobiče s diskrétními dynodami (převzato z [31], upraveno)

Jako detektoru může být využito také kombinace scintilátoru a fotonásobiče, kdy jsou ionty na konci své dráhy urychleny pomocným elektrickým polem v řádu desítek kV a dopadají na scintilátor, jehož záblesky jsou registrovány fotonásobičem [30]. Tento typ detektoru je poměrně odolný vůči znečištění velkými iontovými proudy.

### 2.2.3 Interference

Jako u jiných technik, i u ICP-MS je možné se setkat s řadou interferencí [29]. Existují interference spektrální dané překryvem izobarických a polyatomických iontů ve spektru a interference nespektrální způsobené zejména složením matrice.

Spektrální izobarické interference způsobují monoatomické ionty se stejným poměrem  $m/z$  jako má sledovaný analyt. Takovým příkladem může být  $^{58}\text{Fe}^+$  interferující stanovení  $^{58}\text{Ni}^+$  [44] či  $^{114}\text{Cd}^+$  interferující s  $^{114}\text{Sn}^+$  [29]. Zdrojem polyatomických interferujících iontů je v první řadě samotné plazma, vzduch obklopující plazma a matrice vzorků. Argon, používaný jako plazmový plyn, je zdrojem velmi silných interferencí, které jsou o několik řádů větší než běžně stanovované koncentrace prvků. Nejvíce zastoupenými ionty jsou  $\text{Ar}_2^+$ ,  $\text{ArH}^+$ ,  $\text{ArN}^+$ ,  $\text{ArCl}^+$ ,  $\text{ArC}^+$  a  $\text{ArO}^+$ . Ze vzduchu obklopujícího plazma se mohou do systému dostat kyslík, dusík či uhlík. Největším zdrojem interferujících iontů je však samotná matrice vzorku [45]. Například v biologických maticích se nachází vysoké koncentrace vápníku, chloru, draslíku a sodíku, v mořské vodě se nachází ohromné množství sodíku a chloru. Velké množství chloru lze rovněž nalézt ve vzorcích, u kterých bylo využito rozkladu za pomoci kyseliny chlorovodíkové. Tyto matrice jsou poté náchylné k izobarickým i polyatomickým interferencím. Tabulka 2.8 zapisuje některé stanovované izotopy a jejich interferenty [44].

Tabulka 2.8 Často stanovované izotopy a jejich interferenty

Izotop (zastoupení)	Interference z matrice/argonového plazmatu	Obvyklá matrice
$^{52}\text{Cr}^+$ (83,8 %)	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$ , $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+/\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	biologická, potraviny, voda
$^{56}\text{Fe}^+$ (91,7 %)	$^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+/\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+\text{H}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{17}\text{O}^+\text{H}^+$	biologická, potraviny
$^{75}\text{As}^+$ (100 %)	$^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+/\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+\text{H}^+$ , $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ , $^{36}\text{Ar}^{39}\text{K}^+$	voda, půda, potraviny, biologická
$^{80}\text{Se}^+$ (49,8 %)	$^{79}\text{Br}^+\text{H}^+$ , $^{160}\text{Gd}^{++}$ , $^{64}\text{Zn}^{16}\text{O}^+$ , $^{64}\text{Ni}^{16}\text{O}^+/\text{Ar}_2^+$ , $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ca}^+$ , $^{40}\text{Ar}^{40}\text{K}^+$	biologická, potraviny
$^{112}\text{Cd}^+$ (24,1 %)	$^{40}\text{Ca}_2^{16}\text{O}_2^+$ , $^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}^+/\text{Ar}_2^{16}\text{O}_2^+$	biologická, potraviny

Komplikací ve výskytu interferujících iontů je i skutečnost, že většina prvků má izotopy. Proto se jeden polyatomický iont může vyskytovat na více liniích, a tak rušit stanovení více prvků. Jako příklad lze uvést argon s izotopy  $^{36}\text{Ar}$ ,  $^{38}\text{Ar}$  a  $^{40}\text{Ar}$ . Iont  $\text{Ar}_2^+$  se tak bude v různých kombinacích vyskytovat na šesti liniích [45].

Nejpřímějším přístupem k řešení spektrálních interferencí je sledování izotopu analytu, který není interferencí zatížen. Nicméně tento přístup nemusí být výhodný v případě zvolení málo zastoupeného izotopu, jako je například  $^{58}\text{Fe}$  (0,33 %), u monoizotopických prvků, arsenu kobaltu či manganu, navíc není uskutečnitelný [44]. Druhou neinstrumentální metodou k potlačení interferencí je využití matematické korekce. Současně s analytem je měřen signál dalšího izotopu a vypočítán korekční faktor na základě jejich přírodního zastoupení. Signál izotopu bez interference je následně odečten od celkového signálu [29]. Vzhledem k tomu, že většina potenciálních spektrálních interferencí pochází z prvků obsažených v matici vzorku, je možné využít různých úprav vzorků před analýzou. Příkladem jsou rozklad, precipitace extrakce, ředění či chromatografická separace [44].

Spektrální interference lze potlačit také instrumentálně [44]. První možností je využití tzv. studeného plazmatu. Některé interferenty jsou vytvářeny v plazmatu kvůli jeho vysokým teplotám. Snížením RF výkonu v cívce je snížena teplota plazmatu, čímž je ionizace prvků s vysokou první ionizační energií značně snížena, a jsou tak potlačeny interferenty jako  $\text{Ar}_2^+$  či  $\text{ArC}^+$ . Minimalizován je rovněž vznik dvojité nabitých iontů. Tento postup však vede k nízké citlivosti při stanovení těžko ionizovatelných prvků (arsen, selen). Další možností je využití modifikovaného plazmatu, kdy je argon nahrazen jiným plynem u jednoho z toků pracovního plynu. Pro tyto účely se užívá dusíku nebo methanu. Změnou složení plazmatu je upravena jeho teplota a účinnost ionizace a může dojít ke snížení limitu detekce u určitých analytů. Taktéž je potlačen například interferent  $\text{ArAr}^+$ . Nejčastěji využívanou instrumentální metodou k potlačení spektrálních interferencí je však použití kolizně-reakční cely, jež je popsána v kapitole 2.2.2.5.

Nespektrální interference, zejména potlačení signálu, vyvolávají matriční prvky. Obecně platí, že signál izotopově lehkého analytu v izotopově těžké matici je potlačen více než signál izotopově těžšího analytu v matici izotopově lehké [29]. Bylo navrženo několik mechanismů, které působí synergicky a které vysvětlují různé matriční efekty. Těmito mechanismy jsou Coulombovo štěpení kapiček ve sprejové komoře, kolizní rozptyl iontů analytu, efekty prostorového náboje uvnitř interface a iontové optiky a posun ionizační rovnováhy plazmatu. Dalším projevem matričních efektů je drift způsobený postupným

usazováním pevných látek na špičkách injektorů zmlžovače a plazmové hlavice a na kónusech interface [46].

Jednotlivé metody, jak potlačit matriční efekty, často zahrnují oddělení analytu od matrice, a to například pomocí extrakce, precipitace či generování těkavé sloučeniny analytu. Rovněž lze využít modifikace plazmatu, interface a iontové optiky [44]. Klasicky jsou však nespektrální interference kompenzovány použitím interního standardu. U této metody korekce je používána malá skupina prvků, jejichž roztoky (obvykle v koncentracích ppb) jsou zmlžovány společně se vzorkem. Za pomoci těchto prvků jsou korigovány případné odchylky způsobené maticí. Se změnou intenzity interního standardu je aktualizována i odezva analytu. Pro výběr vnitřního standardu se používají následující kritéria: není ve vzorku přítomen, analyt nebo matrice s ním spektrálně neinterferují, zároveň spektrálně neinterferuje s analytem, neměl by být považován za kontaminant životního prostředí, měl by být atomovou hmotností podobný analytu a měl by mít podobnou ionizační energii jako analyt. Běžně jsou jako interní standardy používány  $^9\text{Be}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{187}\text{Re}$  a  $^{232}\text{Th}$  [43]. Další možností potlačení vlivu matričního efektu na signál analytu je metoda přidavku standardu [29].

V případě nutnosti vysoké přesnosti stanovení, především u certifikovaných referenčních materiálů, je možné využít metody izotopového ředění. Jedná se o absolutní způsob kvantifikace, kdy je změněn podíl dvou izotopů prvku přidáním známého množství jednoho z těchto izotopů do vzorku. Z tohoto důvodu je nutné, aby měl analyt alespoň dva stabilní izotopy o známém poměru [43, 46]. Koncentrace analytu je následně vypočítána za pomoci rovnice:

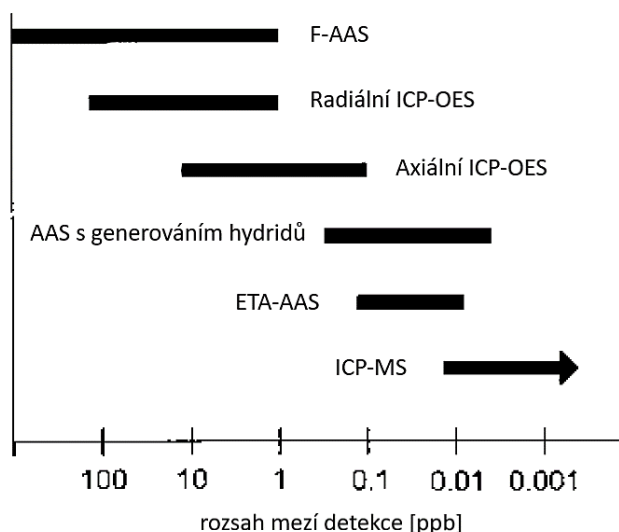
$$C = \frac{[A_{\text{spike}} - (R \cdot B_{\text{spike}})] \cdot W_{\text{spike}}}{[R \cdot (A_{\text{vzorek}} - B_{\text{vzorek}})] \cdot W_{\text{vzorek}}} \quad (2.2)$$

kde  $C$  = koncentrace analytu,  $A_{\text{spike}}$  = procento více zastoupeného izotopu v přidavku,  $B_{\text{spike}}$  = procento méně zastoupeného izotopu v přidavku,  $W_{\text{spike}}$  = hmotnost přidavku,  $R$  = procentuální poměr více zastoupeného a méně zastoupeného izotopu v přidavku,  $A_{\text{vzorek}}$  = procento více zastoupeného izotopu ve vzorku,  $B_{\text{vzorek}}$  = procento méně zastoupeného izotopu ve vzorku a  $W_{\text{vzorek}}$  = hmotnost vzorku [43].

Výhodou této metody je vysoká přesnost a preciznost analýzy a případná ztráta analytu během předúpravy vzorku přesnost metody neovlivní, neboť se přidávaný izotop ztratí ve stejném podílu jako analyt [43, 46]. Nevýhodami izotopového zředování jsou časová náročnost procesu a vysoké ceny certifikovaných izotopových standardů.

## 2.2.4 Srovnání ICP-MS s dalšími technikami

Technikou ICP-MS je bezpochyby, v porovnání s dalšími spektrometrickými technikami, dosahováno nejnižších mezí detekce (LOD) [43]. Detekční meze se u těžkých kovů v reálných podmínkách pohybují v ng/l, tedy v jednotkách ppt, a u řady ostatních v desetinách  $\mu\text{g/l}$  (ppb) [29]. Technika je v LOD následována atomovou absorpční spektrometrií s grafitovou kyvetou (ETA-AAS). Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) nabízí u axiálního řazení pro mnoho prvků taktéž velmi dobré meze detekce. Radiální ICP-OES a plamenová absorpční spektrometrie (F-AAS) vykazují u LOD přibližně stejné hodnoty. Pro prvky vytvářející těkavé hydridy může dosaženo velmi nízkých LOD. Meze detekce pro jednotlivé techniky jsou ukázány na Obr. 2.10 [43].



Obr. 2.10 Rozsah mezí detekce u významných spektrometrických technik (převzato z [43], upraveno)

Ačkoli byla technika ICP-MS v minulosti považována výhradně za ultrastopovou, dokáže zvládnout rozsahy koncentrací od nízkých hodnot ppt po vysoké hodnoty ppm [43]. Lineární dynamický rozsah tedy může překrývat i více než osm řádů koncentrací, čímž předčí veškeré spektrometrické metody.

ICP-MS je rovněž považována za rychlou multiprvkovou techniku [43]. Systém je během pár minut schopný analyzovat 20–30 vzorků, a tak reprezentuje většinu přístrojů používaných pro rutinní analýzy. Schopnost analyzovat velké množství vzorků je podobná u ICP-OES, kde však analýza trvá delší dobu z důvodu delších čtecích časů, oplachu i nasávání vzorku a také delší doby, než signál dosáhne rovnováhy. V případě stanovení více

analytů je technika ICP-MS upřednostňována před F-AAS a ETA-AAS, které jsou považovány primárně za jednoprvkové techniky.

Uvedené superlativy ICP-MS jsou zatíženy cenou instrumentace, cenou provozu a cenou nezbytného vybavení laboratoře. Nezanedbatelných faktem při využití této techniky je kromě vysoké pořizovací ceny také vysoká cena chodu instrumentace. Náklady vznikají zejména vysokou spotřebou argonu a spotřebou energie. Vakuová čerpadla zůstávají neustále v chodu, přístroj tedy spotřebovává energii, i když neměří. Náklady navíc představují superčisté chemikálie a referenční materiály. Další nevýhodou oproti ostatním technikám je i čas nutný na zvládnutí techniky [29]. Obecně také bývá vyžadována vysoká úroveň dovednosti u pracovníků obsluhujících přístroj [43]. Tabulka 2.9 poskytuje porovnání nákladů na provoz, cenu za stanovení i čas nutný na zvládnutí metody u čtyř spektrometrických technik [29].

Tabulka 2.9 Porovnání nákladů na provoz, relativní ceny za stanovení 1 či  $n$  prvků, relativního času na zvládnutí techniky u ICP-MS a dalších technik

<b>Technika</b>	<b>F-ASS</b>	<b>ETA-AAS</b>	<b>ICP-OES</b>	<b>ICP-MS</b>
Cena ročního provozu [tis. Kč]	80	150	250	400
Počet analyzovaných prvků	1	1	$n$	$n$
Relativní cena za vzorek	1	30	70	100
Relativní doba zvládnutí techniky	1	2	3	6

### 2.2.5 Aplikace ICP-MS

V současné době má technika ICP-MS rutinní využití v mnoha odvětvích, jako je například geochemie, environmentální a přírodní vědy, průmysl (potravinářský, chemický, polovodičový, jaderný), forenzní věda i archeologie [40].

Nejčastěji je technika využívána v oblasti životního prostředí pro stopové analýzy vzorků pitné, podzemní, odpadní a mořské vody, tuhých odpadů, zemin, kalů, sedimentů či částic ve vzduchu [43]. Druhým největším a stále rostoucím segmentem je biomedicína, neboť ICP-MS poskytuje rychlý způsob stanovení stopových prvků v oblasti toxikologie, patologie, výživy, forenzní vědy nebo hygieny práce. Jako příklad lze uvést stanovení toxických kovů v krvi jako důkaz vystavení pacienta kontaminantům či stanovení nutričních prvků, jako je železo, měď a zinek, v krevním séru. Jaderný průmysl ICP-MS rovněž využívá hojně, a to díky schopnosti techniky rozlišit jednotlivé izotopy chemických prvků. ICP-MS

je tak upotřebena k analýze jaderných materiálů, odpadů či sanačních vzorků vody, půdy a bioty.

Ačkoli byla ICP-MS původně využívána k celkové kvantifikaci stopových prvků, její pozdější spojení s chromatografickými technikami z ní rovněž udělalo velmi výkonný detektor všech sloučenin prostřednictvím rozpoznání jejich charakteristického prvkového složení [47]. Vývoj spojených technik tak prokázal důležitost ICP-MS ve speciální analýze. V této souvislosti se technika nyní také uplatňuje při detekci organických sloučenin, organokovových sloučenin, ale i složitých biomolekul, jako jsou nukleové kyseliny či proteiny díky rozpoznání specifického prvkového složení.

### 2.3 Sýkora koňadra

Sýkora koňadra (*Parus major*) je druh pěvce z čeledi sýkorovitých velký asi 14 cm. Její hlava je, až na čistě bílé tváře sytě černá s modravým leskem, černá barva přechází z hrdla v široký pruh na prsa, břicho až pod ocas, přičemž po délce rozděluje citronově žlutou spodinu těla. V týle je možné nalézt žlutavou skvrnku, hřbet je olivově zelený, křídla a ocas mají namodralý nádech. U samic končí černý proužek na spodu těla už na břiše. Mláďata mají matné barvy a černý břišní pruh jim téměř chybí [48]. Sýkora koňadra obývá celou Evropu a velkou část Asie a severní Afriky, kde je možné ji spatřit v zahradách, parcích, sadech, lesích, ale i v blízkosti lidských obydlí. Některé populace se v zimě se od svého domova nevzdalují, jiné se v říjnu vydávají až 400 km na jihozápad [49, 50]. Na jaře během března a dubna se poté vrací. Její rozšíření je zobrazeno na Obr. 2.11 [50].



Obr. 2.11 Rozšíření sýkory koňadry (převzato z [50])

Hnízdo si tvoří nejčastěji v dutinách stromů a zdí nebo v ptačích budkách, do kterého samice klade kolem 10 bílých červeně kropenatých vajec [48–50]. Na těch posléze do vylihnutí mláďat sedí 13 až 14 dní, zatímco ji partner zásobuje potravou. Mladé sýkory poté opouští hnízdo po 15 až 20 dnech a jsou další dva týdny krmeny rodiči na větvích okolo hnízda. Následně staří v červnu nebo červenci zakládají další, méně početnou snůšku o čtyřech až osmi vejcích.

Sýkora koňadra je využívána jako jeden z bioindikátorů kontaminace životního prostředí těžkými kovy. Má totiž několik vlastností, které ji pro tento účel činí vhodnou: 1) jsou primárně hmyzožravé a jsou konzumentem vyššího řádu; 2) jejich populace je početná na většině území Evropy a obvykle nemigrují; 3) používají ptačí budky, tudíž je lze snadno studovat. Většinou jsou k monitoringu životního prostředí využíváni pouze dospělí jedinci, neboť v sobě mohou kovy akumulovat během svého života. Mláďata v hnízdech jsou využívána podstatně méně, i když jsou potenciálně dobrým indikátorem pro zjištění kontaminace v daném místě [51]. Oblíbeným způsobem zjišťování kontaminace těžkými kovy je odebrání obrysového peří. Pero roste z malého folikulu, k němuž je připojena krevní céva. Během jeho růstu se v peru úměrně ke koncentraci v krvi akumulují těžké kovy. Vzhledem k tomu, že se v něm tyto kovy ukládají pouze v období, kdy pero roste a kdy je zásobeno krví, funguje jako záznam hladin kovů cirkulujících v krevním řečišti během několika týdnů. Peří tak odráží dlouhodobou expozici těžkým kovům [52], na rozdíl od krve, která jako transportní médium reflektuje pouze aktuální hladinu kovů. Za normálních okolností hladina těžkých kovů v krvi a v peří nemá vzájemnou souvislost. Oproti ostatním tkáním, jako jsou plíce, ledviny či játra, slouží peří a krev jako nedestruktivní a snadno dostupný biologický materiál pro sledování životního prostředí [53].

## 2.4 Dosavadní výzkum

Využití sýkor jako bioindikátoru kontaminace životního prostředí těžkými kovy bylo uskutečněno již v 90. letech 20. století, kdy se M. Eens a kol. věnovali stanovení šesti vybraných těžkých kovů (Al, Cd, Cu, Pb, Zn) v ojedinělých případech sýkor koňader a sýkor modřinek (*Cyanistes caeruleus*). Ve studii byla porovnána oblast v blízkosti zdroje znečištění a oblast venkovská. U většiny těžkých kovů byly zjištěny zvýšené koncentrace v městské oblasti oproti venkovské a sýkory byly doporučeny jako indikátor vystavení prostředí těžkým kovům [54]. V roce 2001 Janssens a kol. rovněž doporučili sýkory koňadry pro monitorování úrovně těžkých kovů v prostředí. V práci bylo stanoveno 15 kovů ve

vzorcích rýdovacích per pocházejících z bezprostřední blízkosti továrního komplexu a z dalších třech míst se zvyšující se vzdáleností od místa znečištění. Hladiny těžkých kovů vzrůstaly směrem ke zdroji kontaminace [55]. V pozdějších letech Costa a kol. využili k porovnání úrovní těžkých kovů v industriálním a venkovském prostředí vzorky rýdovacích per a exkrementů dospělých sýkor koňader i jejich mlád'at. V industriální oblasti byly pozorovány vyšší koncentrace rtuti, naopak ve venkovské oblasti byly pozorovány vyšší koncentrace arsenu. Byl pozorován rozdíl mezi koncentracemi těžkých kovů v mlád'at v porovnání s jejich rodiči. Zatímco u mlád'at byly pozorovány vyšší koncentrace mědi a zinku, ve vzorcích dospělců byly stanoveny vyšší koncentrace arsenu, olova a kadmia. Stanovené koncentrace byly taktéž rozdílné ve vzorcích peří i exkrementů [56].

Co se týče tuzemského výzkumu, práce Bauerová a kol. z roku 2017 se věnovala stanovení vybraných těžkých kovů (As, Cu, Cd, Pb, a Cr) ve vzorcích krve a peří sýkor koňader ze 13 lokalit České republiky a sledovala rovněž vliv těžkých kovů na zdravotní stav těchto pěvců. Poměr heterofilů ku lymfocytům, ukazující stres organismu, byl významně zvýšen u ptáků trpících vyšší kontaminací peří těžkými kovy. Naproti tomu zvýšená kontaminace krve těžkými kovy byla spojena se snížením tohoto poměru. U těchto ptáků byly také snížené hladiny erytrocytů [53]. Novější práce Bauerové a kol. testovala dvě hypotézy: 1) zvyšující se koncentrace těžkých kovů v krvi sýkor během jejich života; 2) negativní efekt kontaminace sýkor těžkými kovy na jejich zdraví. Výsledkem byl malý důkaz změn koncentrace těžkých kovů v krvi během života. Pouze u olova byly nejvyšší koncentrace naměřeny u mlád'at a nejstarších jedinců. Na rozdíl od předchozí studie nebyly nalezeny u jedinců stavy podobné anémii [57].

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Používané přístroje a zařízení, pracovní parametry

- zařízení pro úpravu deionizované vody Milli-Q Plus (Millipore, USA)
- analytické váhy RC 210 D (Sartorius, SRN)
- mikrovlnné rozkladné zařízení SpeedWave Xpert (Berghof, SRN)
- hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem 7900 ICP-MS (Agilent, USA)
- automatický dávkovač vzorků SPS 4 Autosampler (Agilent, USA)

### 3.2 Používané chemikálie

- deionizovaná voda ( $G = 0,055 \mu\text{S}$ )
- kyselina dusičná 65% (Honeywell, USA)
- peroxid vodíku 30% (Analytika, ČR)
- certifikovaný referenční materiál Astatol AN9094MFN o koncentraci analytů 100 mg/l (Analytika, ČR)
- interní standard Astatol INT-MIX 1 o koncentraci analytů 10 mg/l (Analytika, ČR)
- ladicí roztok pro ICP-MS o koncentraci analytů 1  $\mu\text{g/l}$  (Agilent, USA)
- peří andulky vlnkované z domácího chovu

### 3.3 Postup prací

#### 3.3.1 Optimalizace mikrovlnného rozkladu

Před přípravou samotných vzorků rýdovacích per sýkor koňader byla provedena optimalizace základní rozkladné směsi, tedy objemů kyseliny dusičné a peroxidu vodíku použitých při mikrovlnném tlakovém rozkladu. Jako zkušebního peří bylo využito peří andulky vlnkované o podobné velikosti, jako bylo peří sýkory. Zkušební pířka byla

nastříhána do rozkladných patron, k těmto vzorkům byly následně pipetovány různé objemy kyseliny dusičné a peroxidu vodíku. Použité objemy jsou uvedeny v Tabulce 3.1.

Tabulka 3.1 Objemy chemikálií použité při optimalizaci rozkladu peří

<b>Pokus</b>	<b>Objem HNO<sub>3</sub> [ml]</b>	<b>Objem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [ml]</b>
1	7,0	0,0
2	5,0	2,0
3	4,0	3,0
4	3,0	4,0
5	2,0	5,0

Po přidavku kyseliny dusičné byly rozkladné patrony ponechány 10 min v digestoři kvůli případným bouřlivým reakcím a pro smočení vzorku. Poté, co byly patrony uzavřeny, bylo u vzorků zkušebního peří následně využito mikrovlnného rozkladu na přístroji SpeedWave Xpert. Tabulka 3.2 popisuje použitý rozkladný režim.

Tabulka 3.2 Používaný rozkladný režim

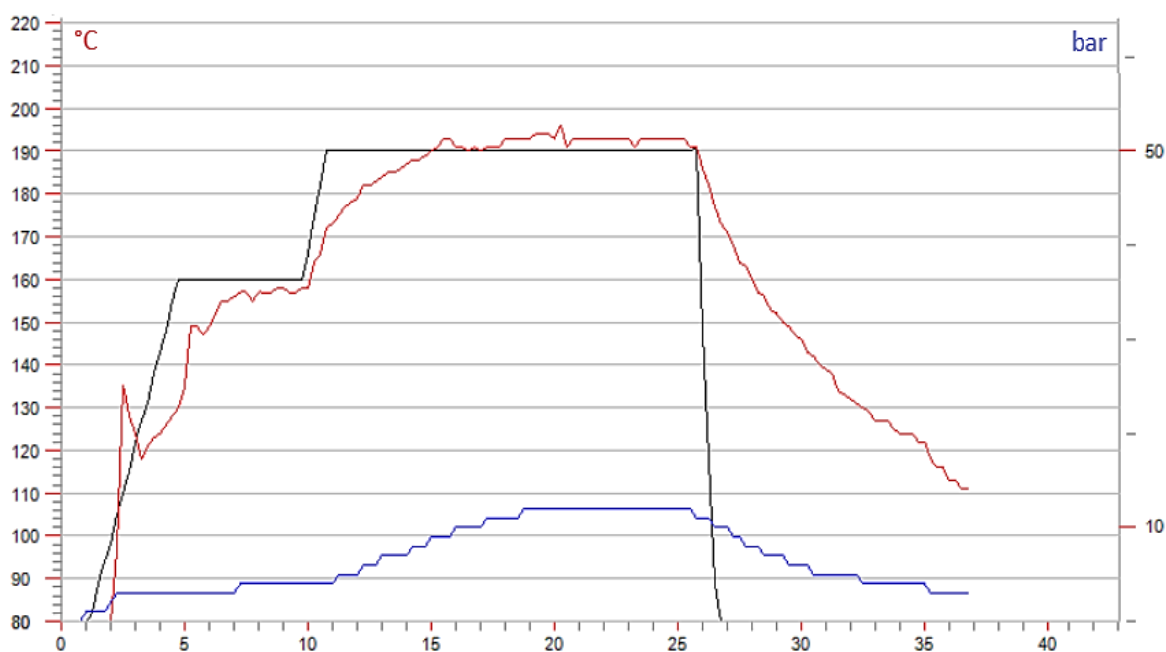
<b>Etapa</b>	<b>Teplota [°C]</b>	<b>Tlak [bar]</b>	<b>Doba změny teploty [min]</b>	<b>Čas [min]</b>	<b>Výkon [%]</b>
1	160	30	5	5	60
2	190	30	1	15	80
3	50	25	1	10	0

Rozložené vzorky byly z rozkladných patron převedeny do plastových 15ml centrifugačních zkumavek a jejich objem byl doplněn deionizovanou vodou na konečný objem 15,0 ml. Posléze byla provedena vizuální kontrola rozložení vzorků. Jako optimální byl vyhodnocen pokus č. 4 (3,0 ml kyseliny dusičné + 4,0 ml peroxidu vodíku), který byl kompromisem mezi konečnou koncentrací kyseliny přiváděné do ICP-MS a úplného rozložení vzorku.

### 3.3.2 Příprava vzorků ke stanovení

Celkem 272 vzorků peří sýkory koňadry z ČR a dalších evropských států bylo roztríděno do 25 sérií, které obsahovaly 11 vzorků a jeden slepý pokus. 25. série obsahovala 8 vzorků a jeden slepý pokus. Jednotlivá pířka byla zvážena na analytických vahách RC 210 D. Poté byla za pomoci stříčky opláchnuta deionizovanou vodou pro odstranění případných prachových částic na povrchu peří. Po jejich oplachu byla nastříhávána nerezovými nůžkami přímo do rozkladných patron. Do těchto patron byly posléze pipetovány 3,0 ml kyseliny dusičné a poté byly patrony ponechány 10 min v digestoři, aby byl obsažený vzorek řádně smočen. Po uplynutí této doby byly do patron přidány 4,0 ml peroxidu vodíku. Slepý pokus byl do rozkladné patrony připraven pouze pipetováním stejného množství kyseliny dusičné a peroxidu vodíku. Rozdělení vzorků do sérií a jejich hmotnosti udává Tabulka 3.3 (Příloha 1).

Po uzavření rozkladných patron byl proveden mikrovlnný rozklad vzorků vždy po jedné sérii (maximálně 12 patron) na přístroji SpeedWave Xpert. Bylo využito shodného rozkladného režimu, jako je popsán v Tabulce 3.2. Obr. 3.1 zobrazuje průběh rozkladu, konkrétně průběh rozkladu 1. vzorku 13. série.



Obr. 3.1 Průběh rozkladu (1. vzorek 13. série)

Po zchladnutí patron na laboratorní teplotu byly vzorky kvantitativně převedeny do 15ml plastových centrifugačních zkumavek a jejich obsah byl doplněn deionizovanou vodou na konečný objem 15,0 ml. Tyto zkumavky byly poté využity pro měření na ICP-MS.

### 3.3.3 Příprava kalibračních roztoků a roztoku interního standardu

Kalibrační řada sestávala celkem ze šesti roztoků, z nichž první z nich byl blank. Roztoky byly připraveny do 50ml odměrných baněk o stoupajících koncentracích analytů (arsenu, kadmia, mědi, niklu, olova a zinku): 0,0; 1,6; 8,0; 40,0; 200,0 a 1000,0  $\mu\text{g/l}$ . Blank byl připraven pipetováním 5,0 ml kyseliny dusičné a doplněním deionizovanou vodou po rysku. Následně byl připraven 6. roztok kalibrační řady pipetováním 5,0 ml kyseliny dusičné a 0,5 ml CRM Astatol AN9094MFN a doplněním deionizovanou vodou na objem 50,0 ml. Tento roztok byl následně 5 $\times$  zředěn do další odměrné baňky obsahující 5,0 ml kyseliny dusičné, čímž vznikl kalibrační roztok 5. Následující kalibrační roztoky byly rovněž připraveny pipetováním 5,0 ml kyseliny dusičné a 5násobným zředěním roztoku předchozího. Z odměrných baněk byly poté kalibrační roztoky přelity do 50ml plastových centrifugačních zkumavek, ve kterých byly využity při měření.

Roztok interního standardu o konečné koncentraci 50  $\mu\text{g/l}$  obsažených prvků byl připraven do 250ml odměrné baňky pipetováním 5,0 ml kyseliny dusičné, 1,25 ml roztoku Astatol INT-MIX 1 a doplněním deionizovanou vodou po rysku.

### 3.3.4 Měření

Měření rozložených a zředěných vzorků perí ve třech opakováních i kalibrační závislosti proběhlo na přístroji 7900 ICP-MS doplněného o automatický dávkovač vzorků SPS 4 Autosampler. Pro stanovení koncentrací mědi, niklu, olova a zinku bylo využito měřicího režimu bez přídavku plynu do kolizní cely (tzv. no gas mód). Při stanovení koncentrací arsenu a kadmia bylo využito heliového módu cely, kdy bylo do reakční cely zaváděno helium. Další nastavené parametry měření shrnuje Tabulka 3.4.

K roztokům vzorků byl před zmlžením v mlžné komoře taktéž přimícháván roztok interního standardu o koncentraci 50  $\mu\text{g/l}$  obsažených prvků pro korekci změn citlivosti. Tabulka 3.5 informuje o stanovovaných izotopech analytů a izotopech interního standardu použitých k jejich korekci.

Tabulka 3.4 Parametry měření

<b>Parametr</b>	<b>Hodnota</b>
Režim plazmatu	Low Matrix
RF výkon	1550 W
Hloubka vzorkování	8 mm
Rychlost peristaltického čerpadla	0,1 rps
Teplota mlžné komory	2 °C
Průtok zmlžovacího plynu	1,05 l/min
Průtok plazmového plynu	15 l/min
Průtok pomocného plynu	0,9 l/min
Mód kolizní cely (průtok plynu)	no gas mód (0 ml/min) He mód (4,3 ml/min)

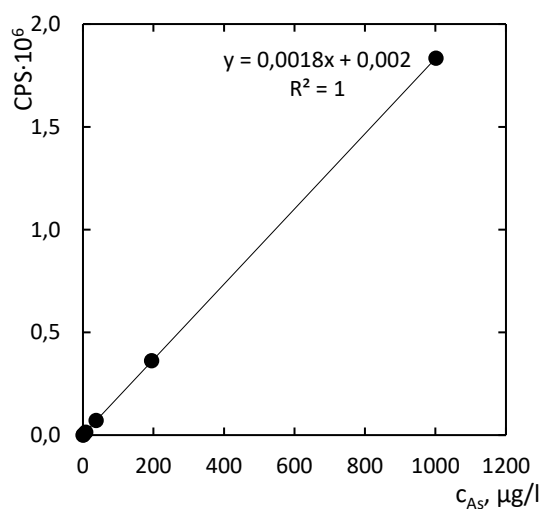
Tabulka 3.5 Stanovované izotopy analytu a použité izotopy vnitřního standardu

<b>Izotop analytu</b>	<b>Odpovídající izotop vnitřního standardu</b>
<sup>60</sup> Ni	<sup>45</sup> Sc
<sup>63</sup> Cu	<sup>45</sup> Sc
<sup>66</sup> Zn	<sup>45</sup> Sc
<sup>75</sup> As	<sup>89</sup> Y
<sup>111</sup> Cd	<sup>115</sup> In
<sup>208</sup> Pb	<sup>209</sup> Bi

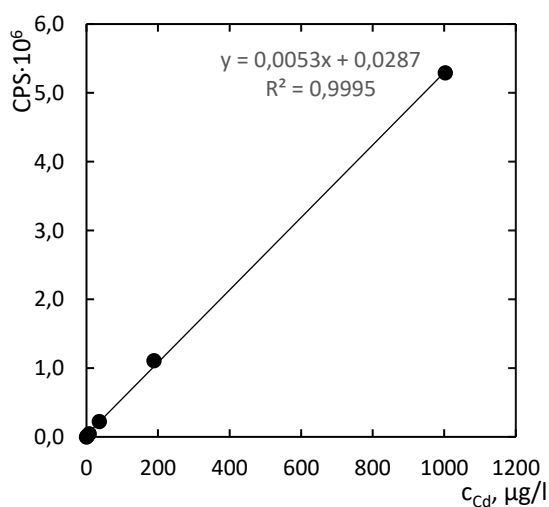
## 4 VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE

### 4.1 Kalibrační závislosti

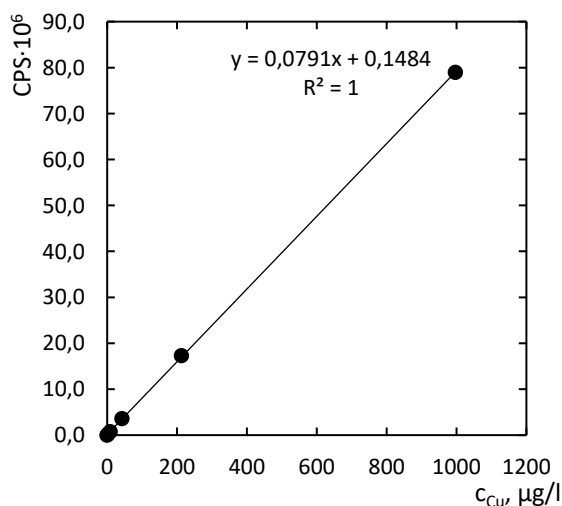
Proměřením šesti kalibračních roztoků, které se pro každý analyt pohybovaly v koncentračních rozmezích 0,0 až 1000,0  $\mu\text{g/l}$ , byly sestaveny kalibrační závislosti. Kalibrační závislosti byly proměřeny každý ze čtyř dnů měření. Obr. 4.1 až 4.6 zobrazují grafy kalibračních přímek pro jednotlivé analyty, které byly získány první den měření. Hodnoty koeficientu determinace je ve všech případech blízky nebo roven 1, závislosti tedy byly vyhodnoceny jako vyhovující.



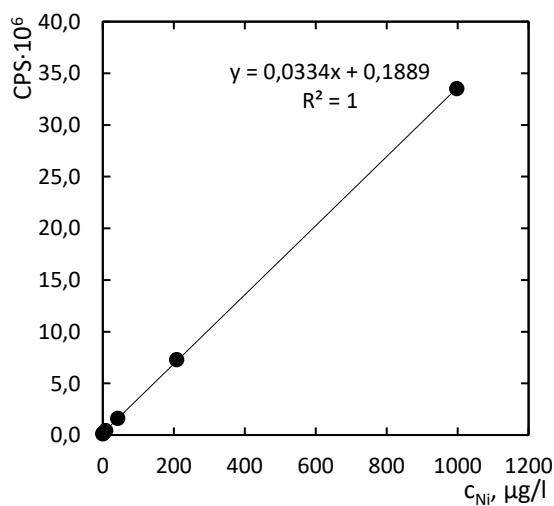
Obr. 4.1 Kalibrační závislost pro stanovení arsenu



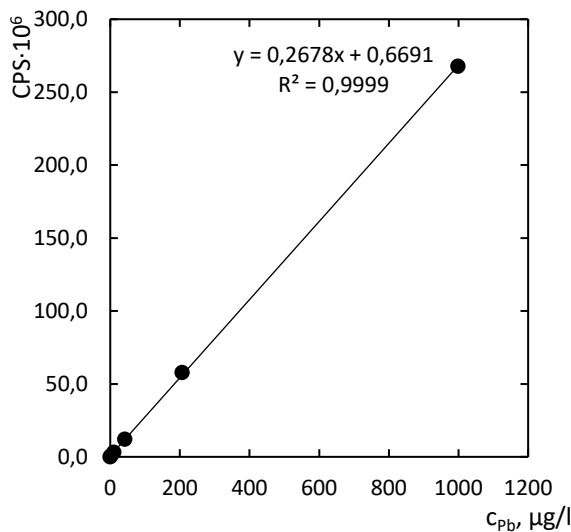
Obr. 4.2 Kalibrační závislost pro stanovení kadmia



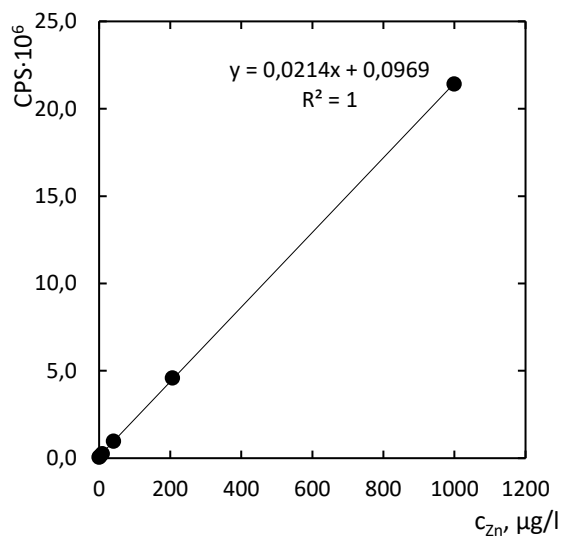
Obr. 4.3 Kalibrační závislost pro stanovení mědi



Obr. 4.4 Kalibrační závislost pro stanovení niklu



Obr. 4.5 Kalibrační závislost pro stanovení olova



Obr. 4.6 Kalibrační závislost pro stanovení zinku

## 4.2 Mez detekce, mez stanovitelnosti

Mez detekce a mez stanovitelnosti byla stejně jako kalibrační závislost získána pro každý den měření, a to pro každý ze stanovovaných prvků. Mez detekce byla použitým softwarem MassHunter vypočtena automaticky během měření kalibrační závislosti. Mez stanovitelnosti byla poté dopočítána ze vztahu:

$$LOQ = \frac{LOD}{3} \cdot 10 \quad (4.1)$$

Tabulka 4.1 udává hodnoty mezí detekce a mezí stanovitelnosti analytů pro všechny čtyři dny probíhajícího měření.

Tabulka 4.1 Hodnoty mezí detekce a stanovitelnosti analytů pro všechny dny měření

Den měření	Arsen		Kadmium		Měď		Nikl		Olovo		Zinek	
	LOD [µg/l]	LOQ [µg/l]	LOD [µg/l]	LOQ [µg/l]	LOD [µg/l]	LOQ [µg/l]	LOD [µg/l]	LOQ [µg/l]	LOD [µg/l]	LOQ [µg/l]	LOD [µg/l]	LOQ [µg/l]
1.	0,836	2,787	0,043	0,143	0,039	0,130	0,118	0,393	0,003	0,011	0,183	0,610
2.	0,145	0,483	0,023	0,078	0,030	0,100	0,043	0,143	0,008	0,028	0,245	0,817
3.	0,077	0,257	0,043	0,143	0,029	0,097	0,048	0,160	0,002	0,008	0,107	0,357
4.	0,038	0,127	0,038	0,127	0,009	0,030	0,169	0,563	0,002	0,007	0,171	0,570

## 4.3 Výsledné koncentrace vybraných těžkých kovů

### 4.3.1 Vyhodnocení výsledků

Za pomoci externích kalibračních závislostí byly pro jednotlivé analyty vypočteny průměry koncentrací v jednotkách  $\mu\text{g/l}$  a jejich relativní směrodatné odchylky. Průměrné koncentrace byly korigovány na průměrnou hodnotu blanku v každé sérii, vynásobeny konečným objemem vzorků, tedy 0,015 l, a poté byly vztaženy na hmotnost vzorku vydělením jeho navázkou:

$$c = \frac{(\bar{x}_{\text{vzorek}} - \bar{x}_{\text{blank}}) \times 0,015}{m_{\text{vzorek}}} \quad (4.2)$$

Takto byla získána výsledná koncentrace v jednotkách  $\mu\text{g/g}$  vzorku. Z relativních směrodatných odchylek byly vypočteny odchylky směrodatné, které byly rovněž vynásobeny objemem 0,015 l a vztaženy na navázkou vzorku:

$$s_{\text{vzorek}} = \frac{\frac{(\bar{x}_{\text{vzorek}} - \bar{x}_{\text{blank}}) \times \text{RSD}}{100} \times 0,015}{m_{\text{vzorek}}} \quad (4.3)$$

Za pomoci směrodatných odchylek byly vypočteny intervaly spolehlivosti (konfidenční intervaly s hladinou významnosti 0,05) za použití vztahu:

$$L_{1,2} = \frac{1,96 \times s_{\text{vzorek}}}{\sqrt{3}} \quad (4.4)$$

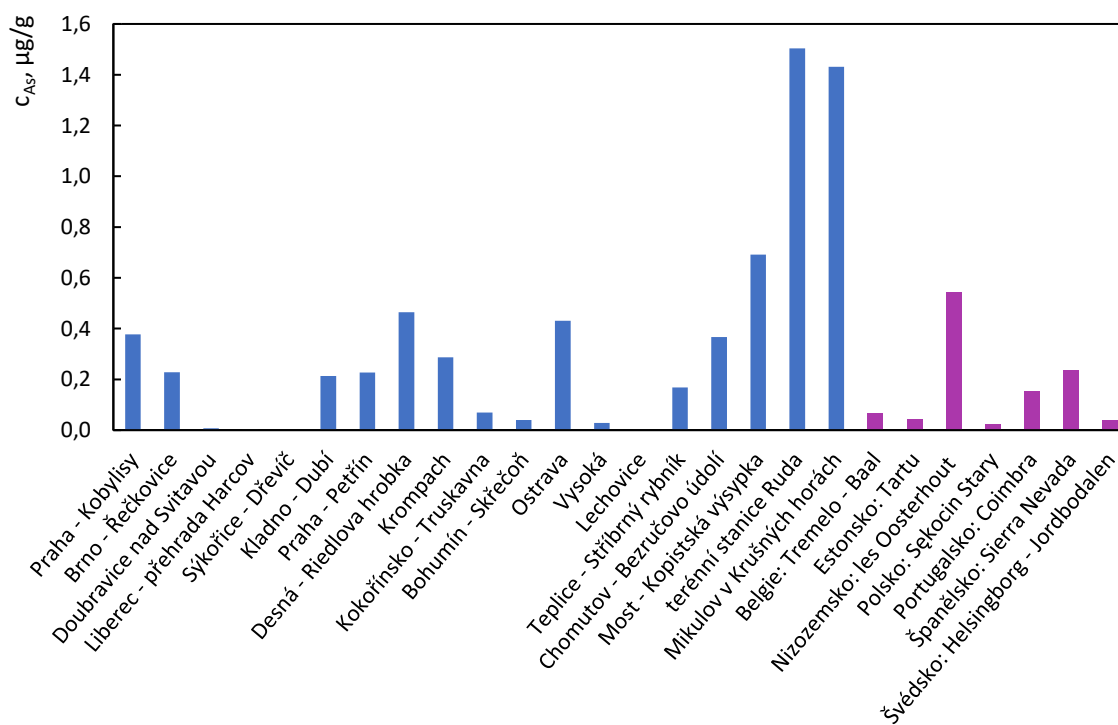
### 4.3.2 Porovnání jednotlivých lokalit

Pro všechny lokality, ve kterých byly vzorky peří sýkor v letech 2018 a 2019 odebrány, byly vypočteny průměrné koncentrace stanovených těžkých kovů, aby mohla být úroveň kontaminace těžkými kovy v těchto lokalitách porovnána. O průměrných hodnotách koncentrací těžkých kovů v místech sběru vzorků informuje Tabulka 4.2.

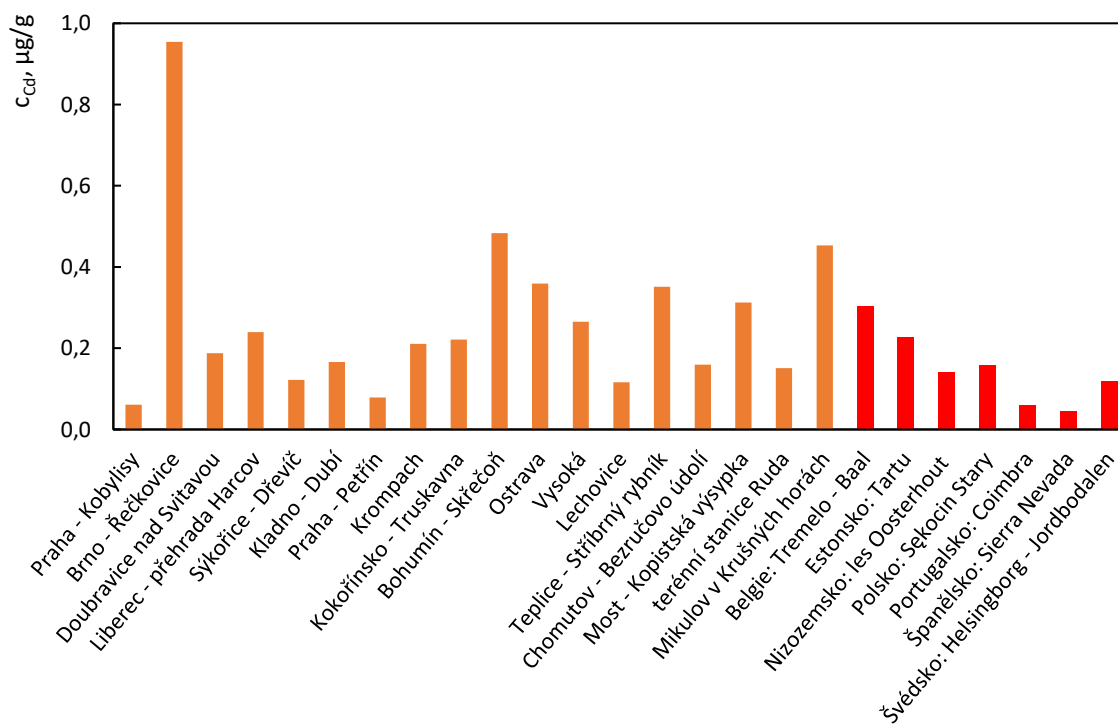
Tabulka 4.2 Průměrné koncentrace analytů pro jednotlivé lokality původu vzorků

Kód státu	Lokalita	Průměrná koncentrace As [ $\mu\text{g/g}$ ]	Průměrná koncentrace Cd [ $\mu\text{g/g}$ ]	Průměrná koncentrace Cu [ $\mu\text{g/g}$ ]	Průměrná koncentrace Ni [ $\mu\text{g/g}$ ]	Průměrná koncentrace Pb [ $\mu\text{g/g}$ ]	Průměrná koncentrace Zn [ $\mu\text{g/g}$ ]
CZ	Praha – Kobylisy	0,377	0,0613	8,69	0,862	2,02	209
CZ	Brno – Řečkovice	0,228	0,954	8,98	0,0851	8,30	506
CZ	Doubravice nad Svitavou	0,00776	0,188	6,43	0,0551	4,85	206
CZ	Liberec – přehrada Harcov	0,000821	0,239	21,5	0,176	8,10	248
CZ	Sýkořice – Dřevíč	0,000	0,122	19,8	0,000	3,29	216
CZ	Kladno – Dubí	0,213	0,166	7,40	0,000	3,56	266
CZ	Praha – Petřín	0,227	0,0789	13,6	0,199	2,07	220
CZ	Desná – Riedlova hrobka	0,464	24,3	11,6	1,86	10,9	345
CZ	Krompach	0,286	0,210	7,20	2,03	4,31	261
CZ	Kokořínsko – Truskavna	0,0691	0,221	9,92	0,000	3,15	205
CZ	Bohumín – Skřečoň	0,0394	0,483	8,08	0,165	7,09	256
CZ	Ostrava	0,430	0,359	6,86	0,618	4,85	241
CZ	Vysoká	0,0278	0,266	6,85	0,229	3,99	208
CZ	Lechovice	0,00149	0,116	6,87	0,000	1,11	173
CZ	Teplice – Stříbrný rybník	0,168	0,352	5,47	0,234	2,31	184
CZ	Chomutov – Bezručovo údolí	0,366	0,159	5,48	0,0863	1,84	245
CZ	Most – Kopistská výsypka	0,692	0,313	4,89	0,000	1,74	263
CZ	terénní stanice Ruda	1,50	0,151	3,09	0,742	0,805	163
CZ	Mikulov v Krušných horách	1,43	0,453	6,97	1,92	6,97	276
BE	Tremelo – Baal	0,0654	0,304	7,83	0,283	5,93	233
EE	Tartu	0,0432	0,229	10,8	1,40	7,54	445
NL	les Oosterhout	0,544	0,143	8,40	0,539	8,47	677
PL	Sękocin Stary	0,0241	0,158	8,25	1,01	3,15	211
PT	Coimbra	0,154	0,0595	6,01	0,278	0,927	164
ES	Sierra Nevada	0,234	0,0463	4,86	0,652	1,25	154
	Helsingborg –	0,0381	0,119	7,65	1,01	1,75	189
SE	Jordbodalen						

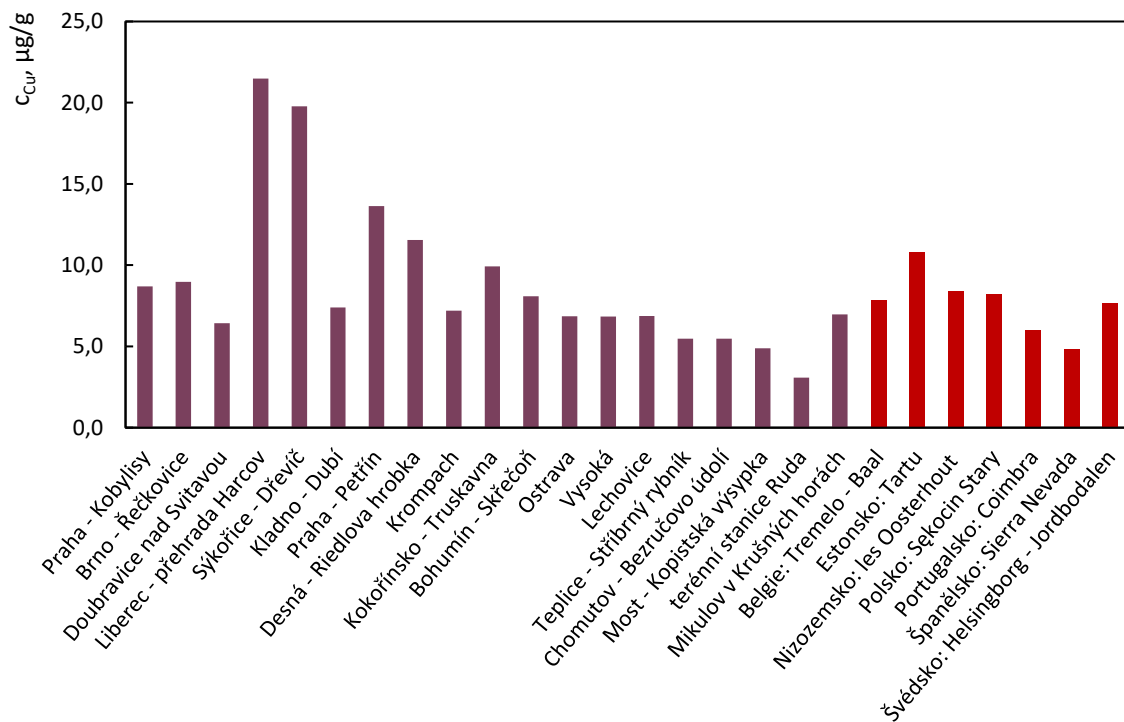
Pro porovnání úrovně kontaminace míst zmíněných v Tabulce 4.2 byly rovněž sestrojeny sloupcové grafy. Obr. 4.7 – 4.11 porovnává úrovně arsenu, kadmia, mědi, niklu, olova a zinku, a to pro jednotlivé lokality České republiky i dalších zemí Evropy, jež jsou barevně odlišeny.



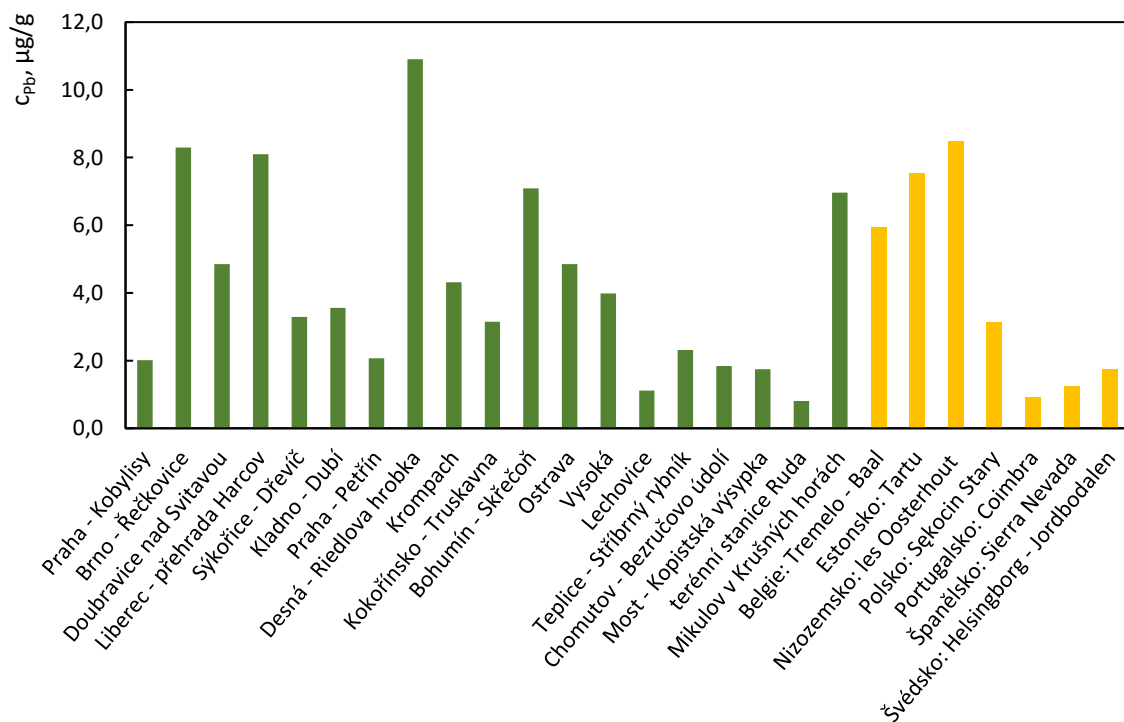
Obr. 4.7 Porovnání kontaminace arsenem v lokalitách ČR i v dalších evropských místech



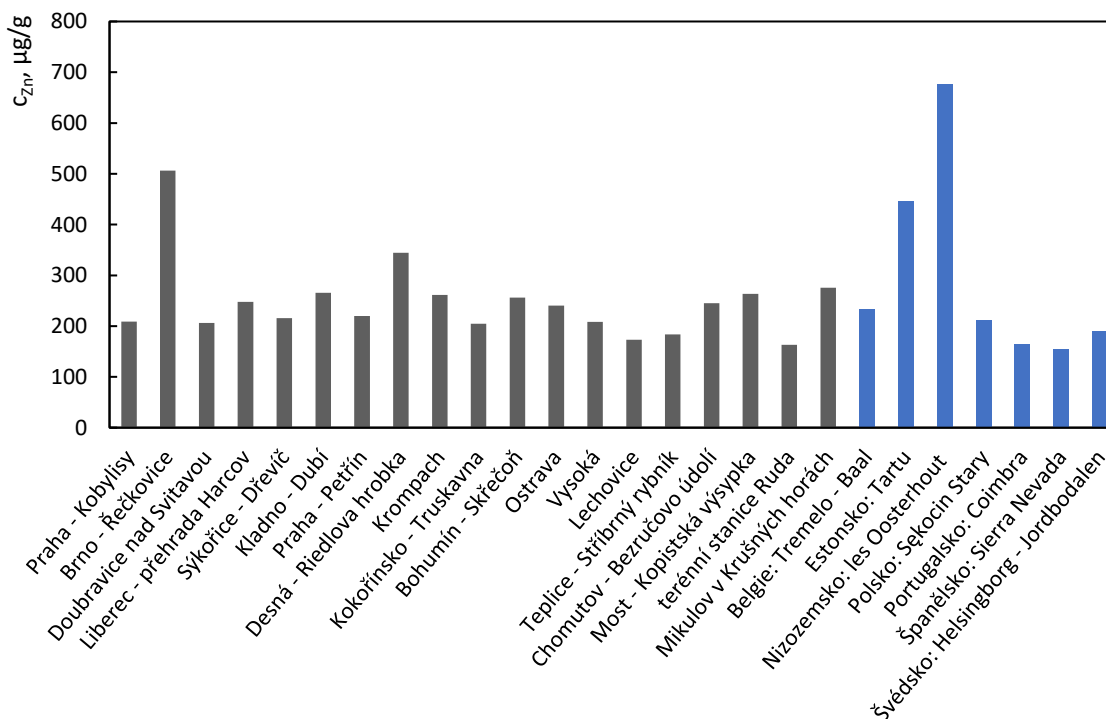
Obr. 4.8 Srovnání kontaminace jednotlivých lokalit kadmiiem (vyjma lokality Desná)



Obr. 4.9 Znečištění vybraných míst v ČR i ostatních evropských lokalitách mědi



Obr. 4.10 Porovnání zamoření olovem v českých i dalších evropských oblastech



Obr. 4.11 Srovnání kontaminace prostředí zinkem na vybraných místech

Ze zjištěných průměrných koncentrací těžkých kovů v peři sýkor je patrně mírně zvýšené zamoření arsenem v oblastech Mostu, terénní stanice Rudy a Mikulova v Krušných horách. Zvýšené koncentrace mědi lze pozorovat v Liberci a Sýkořicích–Dřevíči. Kontaminace olovem a niklem jsou ve většině pozorovaných lokalitách ČR na podobné úrovni. Nejvyšší hodnoty niklu byly vyhodnoceny v Krompachu a v Mikulově v Krušných horách. Olovo se nejvíce vyskytovalo v Liberci a Desné, jež jsou od sebe vzdáleny cca 18 km. V obci Desná byla rovněž objevena vysoká úroveň kontaminace kadmiiem. Tato kontaminace byla až 25× vyšší než v druhém nejvíce zamořeném místě: Brně – Řečkovicích. Co se týče znečištění životního prostředí zinkem, z vybraných oblastí hodnotou průměrné koncentrace ve vzorcích vyčnívají Brno – Řečkovice.

Ostatní evropské oblasti, odkud vzorky rýdovacího peři pocházely, se zásadně neliší od oblastí českých. Největší koncentrace arsenu byla vyhodnocena v lese u nizozemského města Oosterhout. V belgickém Baal se pohybovaly sýkory s nejvyšší kontaminací kadmiiem. Nejvyšší hodnoty mědi a olova i zinku byly pozorovány u sýkor z estonského Tartu a nizozemského Oosterhout. Tyto dvě lokality byly v rámci zkoumaných evropských míst nejvíce zamořené těžkými kovy. Co se týče niklu, nejvyšší hodnoty průměru koncentrací byly vyhodnoceny taktéž v Estonsku a poté shodně v polském Sękocin Stary u Varšavy a parku Jordbodalen ve švédském Helsinborgu.

### 4.3.3 Výsledné koncentrace jednotlivých vzorků peří

Výsledky vyhodnocených koncentrací arsenu, kadmia, mědi, niklu, olova a zinku v jednotlivých vzorcích peří jsou zapsány v Tabulce 3.3, jež je součástí Přílohy 1 této diplomové práce. Rozmezí, v jakých se koncentrace vybraných těžkých kovů ve vzorcích pohybovaly, udává Tabulka 4.3.

Tabulka 4.3 Rozmezí vyhodnocených koncentrací pro vybrané těžké kovy ve vzorcích peří

<b>Těžký kov</b>	<b>Rozmezí koncentrací [<math>\mu\text{g/g}</math>]</b>
Arsen	$<\text{LOD} - 6,63 \pm 0,11$
Kadmium	$0,00675 \pm 0,0058 - 80,7 \pm 0,46$
Měď	$0,401 \pm 0,0050 - 49,7 \pm 0,11$
Nikl	$<\text{LOD} - 125 \pm 0,99$
Olovo	$0,460 \pm 0,015 - 34,3 \pm 0,23$
Zinek	$99,0 \pm 3,0 - 1380 \pm 240$

## 5 ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce bylo provedeno stanovení vybraných těžkých kovů, konkrétně arsenu, kadmia, mědi, niklu, olova a zinku, a to ve vzorcích rýdovacího peří sýkory koňadry. Vzorky peří pocházely z 19 míst v České republice a ze 7 míst v dalších evropských zemích. Ke stanovení těchto kovů bylo využito techniky hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

Vzorky byly rozděleny do 25 sérií, zváženy, rozloženy pomocí mikrovlnného rozkladného zařízení v kyselině dusičné a peroxidu vodíku a nakonec zředěny. Poté proběhlo sestavení kalibračních závislostí pro jednotlivé analyty a následné stanovení zmíněných těžkých kovů ve vzorcích. Rovněž byly vypočítány meze detekce a meze stanovitelnosti, které byly stejně jako kalibrační závislosti, získány pro každý den měření. Výsledky byly vyhodnoceny a přepočteny na jednotku  $\mu\text{g/g}$  vzorku. K výsledným koncentracím byly rovněž vypočteny intervaly spolehlivosti. Pro porovnání znečištění prostředí zkoumaných lokalit byly vypočteny průměrné koncentrace kontaminace sýkor těžkými kovy.

Rozsahy stanovených koncentrací činily pro arsen  $<\text{LOD} - 6,63 \pm 0,11 \mu\text{g/g}$ , kadmium  $0,00675 \pm 0,0058 - 80,7 \pm 0,46 \mu\text{g/g}$ , měď  $0,401 \pm 0,0050 - 49,7 \pm 0,11 \mu\text{g/g}$ , nikl  $<\text{LOD} - 125 \pm 0,99 \mu\text{g/g}$ , olovo  $0,460 \pm 0,015 - 34,3 \pm 0,23 \mu\text{g/g}$  a pro zinek  $99,0 \pm 3,0 - 1380 \pm 240 \mu\text{g/g}$ . Míra kontaminace životního prostředí a sýkor byla značně variabilní, jak naznačují široké rozsahy stanovených koncentrací. U arsenu a niklu se však stanovené koncentrace často pohybovaly pod mezí detekce.

Co se týče porovnání znečištění zkoumaných lokalit, v Čechách byly jako nejvíce zamořené oblasti vyhodnoceny město Liberec a obec Desná, kde byla u sýkor objevena velmi vysoká kontaminace kadmiiem. K vysoké kontaminaci sýkor těžkými kovy došlo také v Brně – Řečkovících, a to díky vysokým koncentracím zinku. Oblastí z ostatních evropských zemí se úrovní zamoření zásadně nelišily od českých. Vzorky peří s nejvyššími hodnotami koncentrací těžkých kovů byly z lesa u nizozemského města Oosterhout a estonského města Tartu.

## 6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Kafka, Z.; Punčochářová, J.: Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické listy* 96: 611–617 (2002)
- [2] Walker, C.H.; Sibly, R.M.; Hopkin, S.P.; Peakall, D.B.: *Principles of Ecotoxicology*. 4th ed. Boca Raton, CRC Press 2012
- [3] Järup, L.: Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 68: 167–182 (2003)
- [4] *Heavy Metal Stress in Plants – From Biomolecules to Ecosystems*. Prasad, M.N.V. (ed.). 2nd ed. Berlin, Springer 2004
- [5] *Environmental Health – Emerging Issues and Practice*. Oosthuizen, J. (ed.). Rijeka, InTech 2012
- [6] Hill, M.K.: *Understanding Environmental Pollution*. 4th ed. Cambridge, Cambridge University Press 2020
- [7] *Impact of Heavy Metals on the Environment*. Vernet, J.P. (ed.). Amsterdam, Elsevier 1992
- [8] *Heavy Metals – Problems and Solutions*. Salomons, W.; Förstner, U.; Mader, P. (eds.). Berlin, Springer 1995
- [9] Greenwood, N.N.; Earshaw, A.: *Chemistry of the Elements*. Oxford, Pergamon Press 1984
- [10] Bencko, V.; Cikrt, M.; Lener, J.: *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Praha, Grada 1995
- [11] Bobrowska-Grzesik, E.; Ciba, J.; Grossman, A.; Kluczka, J.; Trojanowska, J.; Zołotajkin, M.: *Chemical Elements: compedium*. Český Těšín, 2 THETA 2013
- [12] *Heavy Metals in Soils* 2nd ed. Alloway, B.J. (ed.). Glasgow, Blackie Academic and Professional 1995
- [13] Draszawka-Bolzan, B.: Effect of heavy metals on living organisms. *World Scientific News* 5: 26–34 (2014)
- [14] Kenšová, R.; Hynek, D.; Adam, V.; Kizek, R.: Působení kadmia na živé organismy. *Journal of Metallomics and Nanotechnologies* 1: 32–34 (2014)
- [15] Mendez-Armenta, M.; Rios, C.: Cadmium neurotoxicity. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 23: 350–358 (2007)
- [16] Gaetke, L.M.; Chow, C.K.: Copper toxicity, oxidative stress and antioxidant nutrients. *Toxicology* 189: 147–163 (2003)

- [17] Barceloux, D.G.: Copper. *Clinical Toxicology* 37: 217–230 (1999)
- [18] Henderson, R.G.; Durando, J.; Oller, A.R.; Merkel, D.J.; Marone, P.A.; Bates, H.K.: Acute oral toxicity of nickel compounds. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 62: 425–432 (2012)
- [19] Zambelli, B.; Uversky, V.; Ciurli, S.: Nickel impact on human health: an intrinsic disorder perspective. *BBA–Proteins and Proteomics* 1714–1731 (2016)
- [20] Kasprzak, K.S.; Sunderman, F.W. Jr.; Salnikow, K.: Nickel carcinogenesis. *Mutation Research* 533: 67–97 (2003)
- [21] De Brouwere, K.; Buekers, J.; Cornelis, C.; Schlekat, C.E.; Oller, A.R.: Assessment of indirect human exposure to environmental sources of nickel: Oral exposure and risk characterization for systemic effects. *Science of the Total Environment* 419: 25–36 (2012)
- [22] Denkhaus, E.; Salnikow, K.: Nickel essentiality, toxicity and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology/Hematology* 42: 35–56 (2002)
- [23] *Birds of Prey: Biology and conservation in the XXI century*. Sarasola, J.H.; Grande, J.M.; Negro, J.J. (eds.). Springer 2018
- [24] Carroci, A.; Catalano, A.; Lauria, G.; Sinicropi, M.S.; Genchi, G.: Lead Toxicity, Antioxidant Defence and Environment. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 238: 45–67 (2016)
- [25] Proceedings of the Oxford Lead Symposium: *Lead Ammunition: understanding and minimising the risks to human and environmental health*. Delahay, R.J.; Spray, C.J. (eds.). Oxford, Edward Grey Institute 2015
- [26] Bartzatt, R.: Neurological Impact of Zinc Excess and Deficiency *In vivo*. *European Journal of Nutrition & Food Safety* 7: 155–160 (2017)
- [27] Plum, L.M.; Rink, L.; Haase, H.: The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 7: 1342–1365 (2010)
- [28] Fosmire, G. J.: Zinc toxicity. *American Journal of Clinical Nutrition* 51: 225–227 (1990)
- [29] Mihaljevič, M.; Strnad, L.; Šebek, O.: Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické listy* 98: 123–130 (2004)
- [30] *8. kurz ICP-MS/OES*. Otruba, V. (ed.). Praha, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, 2015
- [31] *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications* 2nd ed. Hill, S. J. (ed.). Oxford, Blackwell Publishing 2007

- [32] Beauchemin, D.: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 80: 4455–4486 (2008)
- [33] *Handbook of Spectroscopy* Vol. 2 2nd ed. Gauglitz, G.; Moore, D. S. (eds.). Weinheim, Wiley-VCH 2014
- [34] Jarošová, M.; Sulovský, P.; Milde, D.: Současný stav a perspektivy spojení laserové ablace s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické listy* 110: 769–778 (2016)
- [35] Alamilla Orellana, F.; González Gálvez, C.; Torre Roldán, M.; García-Ruiz, C.: Applications of laser-ablation-inductively-coupled plasma-mass spectrometry in chemical analysis of forensic evidence. *Trends in Analytical Chemistry* 42 (2013)
- [36] Sylvester, P. J.; Jackson, S. E.: A Brief History of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). *Elements* 12: 307–310 (2016)
- [37] de Hoffmann, E.; Charette, J.; Stroobant, V.: *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. Paříž, Wiley, Masson 1996
- [38] Moore, G. L.: *Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*. Amsterdam, Elsevier 1989
- [39] *Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Date, A. R.; Gray, A. L. (eds.). New York, Blackie 1989
- [40] Ammann, A. A.: Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. *Journal of Mass Spectrometry* 42: 419–427 (2007)
- [41] Broekaert, J. A. C.: *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas* 2nd ed. Weinheim, Wiley-VCH 2005
- [42] Friedecký, D.; Lemr, K.: Úvod do hmotnostní spektrometrie. *Klinická biochemie a metabolismus* 20: 152–157 (2012)
- [43] Thomas, R.: *Practical Guide to ICP-MS*. New York, Marcel Dekker 2004
- [44] Lum, T. S.; Leung, K. S. Y.: Strategies to overcome spectral interference in ICP-MS detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31: 1078–1088 (2016)
- [45] Kaňa, A.; Mestek, O.: Použití dynamické reakční cely pro odstranění spektrálních interferencí při měření metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. *Chemické listy* 105: 930–937 (2011)
- [46] Agatemor, C.; Beauchemin, D.: Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. *Analytica Chimica Acta* 706: 66–83 (2011)

- [47] Pröfrock, D.; Prange, A.: Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry (ICP-MS) for Quantitative Analysis in Environmental and Life Sciences: A Review of Challenges, Solutions, and Trends. *Applied Spectroscopy* 66: 843–868 (2012)
- [48] Šťastný, K.; Drchal, K.: *Naši pěvci*. Praha, Státní zemědělské nakladatelství 1984
- [49] Felix, J.; Hísek, K.: *Ptáci v zahradě a na poli*. Praha, Státní zemědělské nakladatelství 1975
- [50] Šťastný, K.; Rob, K.: *Songbirds*. Praha, Hamlyn 1980
- [51] Janssens, E.; Dauwe, T.; Bervoets, L.; Eens, M.: Inter- and Intraclutch Variability in Heavy Metals in Feathers of Great Tit Nestlings (*Parus major*) Along a Pollution Gradient. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 43: 323–329 (2002)
- [52] Hofer, C.; Gallagher, F.J.; Holzapfel, C.: Metal accumulation and performance of nestlings of passerine bird species at an urban brownfield site. *Environmental Pollution* 158: 1207–1213 (2010)
- [53] Bauerová, P.; Vinklerová, J.; Hraníček, J.; Čorba, V.; Vojtek, L.; Svobodová, J.; Vinkler, M.: Associations of urban environmental pollution with health-related physiological traits in a free-living bird species. *Science of the Total Environment* 601–602: 1556–1565 (2017)
- [54] Eens, M.; Pinxten, R.; Verheyen, R. F.; Blust, R.; Bervoets, L.: Great and Blue Tits as Indicators of Heavy Metal Contamination in Terrestrial Ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 44: 81–85 (1999)
- [55] Janssens, E.; Dauwe, T.; Bervoets, L.; Eens, M.: Heavy metals and selenium in feathers of great tits (*Parus major*) along a pollution gradient. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20: 2815 – 2820 (2001)
- [56] Costa, R. A.; Eeva, T.; Eira, C.; Vaqueiro, J.; Vingada, J. V.: Assessing heavy metal pollution using Great Tits (*Parus major*): feathers and excrements from nestlings and adults. *Environmental Monitoring and Assessment* 185(6): 5339–5344 (2013)
- [57] Bauerová, P.; Krajzingrová, T.; Těšický, M.; Velová, H.; Hraníček, J.; Musil, S.; Svobodová, J.; Albrecht, T.; Vinkler, M.: Longitudinally monitored lifetime changes in blood heavy metal concentrations and their health effects in urban birds. *Science of the Total Environment* 723: 138002 (2020)

## PŘÍLOHA 1

Tato příloha obsahuje Tabulku 3.3, jež obsahuje informace o rozřazení vzorků rýdovacích per sýkory koňadry do jednotlivých sérií, jejich označení a navážkách. Taktéž podává informaci o výsledných koncentracích vybraných těžkých kovů v těchto vzorcích. Výsledky v této tabulce jsou udávány jako  $\bar{x} \pm L_{1,2}$  ( $n = 3$ ).

Tabulka 3.3 Rozřazení jednotlivých vzorků do sérií, jejich navážka a stanovené koncentrace analytů

Série/číslo vzorku	Kód vzorku	Lokalita	Navážka [g]	Koncentrace As [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cd [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cu [μg/g] (n=3)	Koncentrace Ni [μg/g] (n=3)	Koncentrace Pb [μg/g] (n=3)	Koncentrace Zn [μg/g] (n=3)
1/1	HN038M	Praha-Kobylisy (CZ)	0,00781	1,00±0,10	0,0653±0,024	17,3±0,078	10,9±0,20	1,63±0,028	170±1,2
1/2	HN043M	Praha-Kobylisy (CZ)	0,00785	0,445±0,12	0,0898±0,023	8,27±0,12	<LOD	1,39±0,024	207±2,3
1/3	HN052M	Praha-Kobylisy (CZ)	0,00841	0,658±0,16	0,0856±0,012	7,33±0,075	<LOD	2,12±0,031	171±1,7
1/4	HN004F	Praha-Kobylisy (CZ)	0,00724	0,433±0,18	0,0331±0,0033	6,62±0,037	<LOD	1,83±0,041	168±3,2
1/5	HN021F	Praha-Kobylisy (CZ)	0,00739	0,459±0,094	0,0974±0,0055	9,77±0,17	1,17±0,13	3,42±0,050	190±4,5
1/6	HN043F	Praha-Kobylisy (CZ)	0,00738	0,246±0,062	0,0894±0,0086	7,30±0,017	<LOD	1,71±0,010	431±4,9
1/7	HN076F	Praha-Kobylisy (CZ)	0,00710	0,190±0,089	0,0655±0,0044	15,3±0,85	<LOD	2,26±0,095	198±9,9
1/8	HN102F	Praha-Kobylisy (CZ)	0,00543	0,384±0,077	0,0801±0,027	7,57±0,0086	<LOD	5,62±0,057	351±2,4
1/9	HN181F	Praha-Kobylisy (CZ)	0,00779	0,287±0,0039	0,0424±0,013	5,43±0,068	<LOD	1,46±0,0033	158±0,54
1/10	HN256F	Praha-Kobylisy (CZ)	0,00734	0,206±0,079	0,0450±0,0070	6,84±0,24	<LOD	2,03±0,074	231±8,9
1/11	HN264F	Praha-Kobylisy (CZ)	0,00757	0,271±0,14	0,0654±0,0070	6,44±0,029	<LOD	1,26±0,016	148±5,2
1/12	Blank 01	-	-	-	-	-	-	-	-
2/1	HN043M	Praha-Kobylisy (CZ)	0,00785	0,262±0,043	0,0325±0,0028	8,55±0,13	<LOD	1,75±0,018	185±4,4
2/2	HN194M	Praha-Kobylisy (CZ)	0,00859	0,473±0,069	0,0437±0,023	8,16±0,16	<LOD	0,899±0,023	165±1,9
2/3	HN213M	Praha-Kobylisy (CZ)	0,00821	0,0968±0,11	0,0183±0,0036	6,69±0,030	<LOD	0,700±0,017	163±1,3

Série/číslo vzorku	Kód vzorku	Lokalita	Navážka [g]	Koncentrace As [ $\mu\text{g/g}$ ] (n=3)	Koncentrace Cd [ $\mu\text{g/g}$ ] (n=3)	Koncentrace Cu [ $\mu\text{g/g}$ ] (n=3)	Koncentrace Ni [ $\mu\text{g/g}$ ] (n=3)	Koncentrace Pb [ $\mu\text{g/g}$ ] (n=3)	Koncentrace Zn [ $\mu\text{g/g}$ ] (n=3)
2/4	HN256M	Praha-Kobylisy (CZ)	0,00864	0,238 $\pm$ 0,11	0,0660 $\pm$ 0,0028	8,82 $\pm$ 0,010	<LOD	2,14 $\pm$ 0,019	198 $\pm$ 0,90
2/5	2018-CB-F01	Brno-Řečkovice (CZ)	0,00835	0,124 $\pm$ 0,053	0,149 $\pm$ 0,013	7,57 $\pm$ 0,14	<LOD	2,35 $\pm$ 0,027	217 $\pm$ 3,7
2/6	2018-CB-F02	Brno-Řečkovice (CZ)	0,00734	<LOD	0,229 $\pm$ 0,025	8,21 $\pm$ 0,22	<LOD	4,59 $\pm$ 0,047	318 $\pm$ 5,4
2/7	2018-CB-F03	Brno-Řečkovice (CZ)	0,00758	<LOD	0,142 $\pm$ 0,026	8,73 $\pm$ 0,12	<LOD	3,79 $\pm$ 0,0043	206 $\pm$ 2,8
2/8	2018-CB-F04	Brno-Řečkovice (CZ)	0,00888	0,0861 $\pm$ 0,026	0,208 $\pm$ 0,035	5,67 $\pm$ 0,10	<LOD	1,84 $\pm$ 0,010	311 $\pm$ 7,4
2/9	2018-CB-F05	Brno-Řečkovice (CZ)	0,00833	<LOD	3,89 $\pm$ 0,0044	7,97 $\pm$ 0,14	<LOD	7,73 $\pm$ 0,079	910 $\pm$ 24
2/10	2018-CB-F06	Brno-Řečkovice (CZ)	0,00801	0,524 $\pm$ 0,059	1,30 $\pm$ 0,045	13,1 $\pm$ 0,13	<LOD	27,2 $\pm$ 0,28	445 $\pm$ 4,5
2/11	2018-CB-F07	Brno-Řečkovice (CZ)	0,00793	<LOD	2,67 $\pm$ 0,0085	8,82 $\pm$ 0,10	<LOD	17,5 $\pm$ 0,30	825 $\pm$ 5,6
2/12	Blank 02	-	-	-	-	-	-	-	-
3/1	2018-CB-F08	Brno-Řečkovice (CZ)	0,00875	1,25 $\pm$ 0,26	0,574 $\pm$ 0,067	8,07 $\pm$ 0,22	0,669 $\pm$ 0,12	3,89 $\pm$ 0,031	459 $\pm$ 7,8
3/2	2018-CB-F09	Brno-Řečkovice (CZ)	0,00806	0,443 $\pm$ 0,055	0,409 $\pm$ 0,052	9,50 $\pm$ 0,075	0,268 $\pm$ 0,028	3,88 $\pm$ 0,035	789 $\pm$ 8,9
3/3	2018-CB-F10	Brno-Řečkovice (CZ)	0,00835	0,284 $\pm$ 0,069	1,40 $\pm$ 0,017	13,4 $\pm$ 0,20	<LOD	11,5 $\pm$ 0,16	497 $\pm$ 6,8
3/4	2018-CB-F11	Brno-Řečkovice (CZ)	0,00979	0,025 $\pm$ 0,12	0,257 $\pm$ 0,012	6,54 $\pm$ 0,067	<LOD	11,0 $\pm$ 0,16	363 $\pm$ 0,82
3/5	2018-CB-F12	Brno-Řečkovice (CZ)	0,00861	<LOD	0,232 $\pm$ 0,024	10,1 $\pm$ 0,10	125 $\pm$ 0,99	4,24 $\pm$ 0,024	735 $\pm$ 10
3/6	2018-CC-F01	Doubřavice nad Svitavou (CZ)	0,00793	0,0776 $\pm$ 0,14	0,131 $\pm$ 0,031	5,13 $\pm$ 0,012	<LOD	5,24 $\pm$ 0,047	216 $\pm$ 0,73
3/7	2018-CC-F02	Doubřavice nad Svitavou (CZ)	0,00809	<LOD	0,135 $\pm$ 0,019	5,67 $\pm$ 0,090	<LOD	5,70 $\pm$ 0,084	153 $\pm$ 1,7

Série/číslo vzorku	Kód vzorku	Lokalita	Navážka [g]	Koncentrace As [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cd [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cu [μg/g] (n=3)	Koncentrace Ni [μg/g] (n=3)	Koncentrace Pb [μg/g] (n=3)	Koncentrace Zn [μg/g] (n=3)
3/8	2018-CC-F03	Doubravice nad Svitavou (CZ)	0,00694	<LOD	0,156±0,0037	10,3±0,14	0,551±0,080	3,87±0,053	271±3,4
3/9	2018-CC-F04	Doubravice nad Svitavou (CZ)	0,00804	<LOD	0,287±0,047	5,49±0,16	<LOD	2,48±0,025	211±5,0
3/10	2018-CC-F05	Doubravice nad Svitavou (CZ)	0,00890	<LOD	0,0809±0,10	5,00±0,028	<LOD	1,60±0,016	158±1,1
3/11	2018-CC-F06	Doubravice nad Svitavou (CZ)	0,00860	<LOD	0,0767±0,019	5,09±0,075	<LOD	1,53±0,024	142±1,5
3/12	Blank 03	-	-	-	-	-	-	-	-
4/1	2018-CC-F07	Doubravice nad Svitavou (CZ)	0,00657	<LOD	0,0982±0,031	5,20±0,059	<LOD	1,50±0,022	174±2,0
4/2	2018-CC-F08	Doubravice nad Svitavou (CZ)	0,00934	<LOD	0,140±0,021	5,93±0,074	<LOD	1,99±0,025	158±1,4
4/3	2018-CC-F09	Doubravice nad Svitavou (CZ)	0,00868	<LOD	0,762±0,0078	10,6±0,18	<LOD	23,8±0,35	442±8,0
4/4	2018-CC-F10	Doubravice nad Svitavou (CZ)	0,00412	<LOD	0,0109±0,0058	5,95±0,061	<LOD	0,790±0,018	139±1,4
4/5	2018-CD-F01	Liberec- přehrada Harcov (CZ)	0,00836	<LOD	0,140±0,022	6,21±0,021	<LOD	2,53±0,0086	162±2,2
4/6	2018-CD-F02	Liberec- přehrada Harcov (CZ)	0,00944	<LOD	0,137±0,011	6,84±0,28	0,0699±0,048	1,88±0,030	193±4,2
4/7	2018-CD-F03	Liberec- přehrada Harcov (CZ)	0,00845	<LOD	0,264±0,013	49,7±0,11	<LOD	20,1±0,14	298±3,7
4/8	2018-CD-F04	Liberec- přehrada Harcov (CZ)	0,00830	0,00904±0,072	0,213±0,043	13,5±0,23	<LOD	13,0±0,074	361±3,7
4/9	2018-CD-F05	Liberec- přehrada Harcov (CZ)	0,00839	<LOD	0,132±0,036	6,21±0,035	<LOD	6,38±0,15	220±0,75

Série/číslo vzorku	Kód vzorku	Lokalita	Navážka [g]	Koncentrace As [µg/g] (n=3)	Koncentrace Cd [µg/g] (n=3)	Koncentrace Cu [µg/g] (n=3)	Koncentrace Ni [µg/g] (n=3)	Koncentrace Pb [µg/g] (n=3)	Koncentrace Zn [µg/g] (n=3)
4/10	2018-CD-F06	Liberec-přehrada Harcov (CZ)	0,00886	<LOD	0,295±0,035	12,5±0,20	0,791±0,10	6,83±0,054	210±3,6
4/11	2018-CD-F07	Liberec-přehrada Harcov (CZ)	0,01003	<LOD	0,138±0,015	7,20±0,14	1,08±0,10	2,04±0,032	217±4,2
4/12	Blank 04	-	-	-	-	-	-	-	-
5/1	2018-CD-F08	Liberec-přehrada Harcov (CZ)	0,00897	<LOD	0,152±0,013	25,5±0,40	<LOD	6,49±0,044	178±1,0
5/2	2018-CD-F09	Liberec-přehrada Harcov (CZ)	0,00830	<LOD	0,119±0,0065	8,20±0,10	<LOD	4,04±0,082	217±1,7
5/3	2018-CD-F10	Liberec-přehrada Harcov (CZ)	0,00910	<LOD	0,209±0,014	18,2±0,12	<LOD	8,29±0,12	245±2,2
5/4	2018-CD-F11	Liberec-přehrada Harcov (CZ)	0,00747	<LOD	0,833±0,068	82,3±1,2	<LOD	17,5±0,16	425±4,8
5/5	2018-CE-F01	Sýkořice-Dřevíč (CZ)	0,00830	<LOD	0,130±0,016	5,72±0,065	<LOD	4,35±0,059	140±1,7
5/6	2018-CE-F02	Sýkořice-Dřevíč (CZ)	0,00880	<LOD	0,0716±0,014	34,5±0,20	<LOD	1,76±0,040	179±1,0
5/7	2018-CE-F03	Sýkořice-Dřevíč (CZ)	0,00857	<LOD	0,165±0,028	4,81±0,10	<LOD	1,88±0,040	464±4,7
5/8	2018-CE-F04	Sýkořice-Dřevíč (CZ)	0,00888	<LOD	0,0693±0,015	4,98±0,19	<LOD	0,821±0,012	203±4,8
5/9	2018-CE-F05	Sýkořice-Dřevíč (CZ)	0,00800	<LOD	0,137±0,028	5,75±0,12	<LOD	7,88±0,12	305±5,2
5/10	2018-CE-F06	Sýkořice-Dřevíč (CZ)	0,00852	<LOD	0,0563±0,011	7,82±0,071	<LOD	1,32±0,034	171±1,4

Série/číslo vzorku	Kód vzorku	Lokalita	Navážka [g]	Koncentrace As [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cd [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cu [μg/g] (n=3)	Koncentrace Ni [μg/g] (n=3)	Koncentrace Pb [μg/g] (n=3)	Koncentrace Zn [μg/g] (n=3)
5/11	2018-CE-F07	Sýkořice-Dřevíč (CZ)	0,00703	<LOD	0,0128±0,0054	5,75±0,16	<LOD	0,563±0,0045	140±1,7
5/12	Blank 05	-	-	-	-	-	-	-	-
6/1	2018-CE-F08	Sýkořice-Dřevíč (CZ)	0,00628	<LOD	0,0884±0,024	7,30±0,066	<LOD	2,26±0,0077	140±3,0
6/2	2018-CE-F09	Sýkořice-Dřevíč (CZ)	0,00838	<LOD	0,369±0,052	11,7±0,15	<LOD	11,0±0,12	269±1,2
6/3	2018-CE-F10	Sýkořice-Dřevíč (CZ)	0,00878	<LOD	0,0957±0,0044	5,90±0,12	<LOD	1,61±0,0073	160±1,6
6/4	2018-CE-F11	Sýkořice-Dřevíč (CZ)	0,00873	<LOD	0,149±0,021	123±2,4	<LOD	2,75±0,031	203±4,4
6/5	2018-CF-F01	Kladno-Dubí (CZ)	0,00708	<LOD	0,0996±0,014	7,78±0,13	<LOD	2,38±0,051	478±3,8
6/6	2018-CF-F02	Kladno-Dubí (CZ)	0,00800	<LOD	0,148±0,025	7,23±0,21	<LOD	2,38±0,016	259±3,8
6/7	2018-CF-F03	Kladno-Dubí (CZ)	0,00770	0,409±0,13	0,123±0,033	6,40±0,20	<LOD	3,38±0,034	298±9,8
6/8	2018-CF-F04	Kladno-Dubí (CZ)	0,00751	<LOD	0,146±0,012	9,39±0,043	<LOD	2,58±0,044	283±3,5
6/9	2018-CF-F05	Kladno-Dubí (CZ)	0,00836	0,456±0,054	0,115±0,0084	6,14±0,11	<LOD	5,58±0,051	289±9,2
6/10	2018-CF-F06	Kladno-Dubí (CZ)	0,00625	<LOD	0,482±0,049	12,1±0,64	<LOD	12,0±0,75	374±16
6/11	2018-CF-F07	Kladno-Dubí (CZ)	0,00826	1,48±0,17	0,147±0,039	6,05±0,096	<LOD	3,21±0,054	243±3,9
6/12	Blank 06	-	-	-	-	-	-	-	-
7/1	2018-CF-F08	Kladno-Dubí (CZ)	0,00784	<LOD	0,203±	5,89±0,15	<LOD	2,83±0,045	208±5,2
7/2	2018-CF-F09	Kladno-Dubí (CZ)	0,00926	<LOD	0,146±	8,25±0,17	<LOD	1,58±0,0089	174±2,6

Série/číslo vzorku	Kód vzorku	Lokalita	Navážka [g]	Koncentrace As [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cd [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cu [μg/g] (n=3)	Koncentrace Ni [μg/g] (n=3)	Koncentrace Pb [μg/g] (n=3)	Koncentrace Zn [μg/g] (n=3)
7/3	2018-CF-F10	Kladno-Dubí (CZ)	0,00940	<LOD	0,116±	7,76±0,026	<LOD	1,87±0,057	141±2,1
7/4	2018-CF-F11	Kladno-Dubí (CZ)	0,00773	<LOD	0,101±	4,46±0,045	<LOD	1,32±0,0060	177±3,2
7/5	2018-CG-F01	Praha-Petřín (CZ)	0,00877	<LOD	0,0616±	7,62±0,069	<LOD	1,36±0,022	148±1,0
7/6	2018-CG-F02	Praha-Petřín (CZ)	0,00848	<LOD	0,0761±	27,3±0,56	<LOD	2,61±0,000	165±1,9
7/7	2018-CG-F03	Praha-Petřín (CZ)	0,00881	<LOD	0,0715±	40,2±0,36	<LOD	2,88±0,023	270±4,3
7/8	2018-CG-F04	Praha-Petřín (CZ)	0,00710	<LOD	0,0866±0,018	8,13±0,018	<LOD	2,37±0,032	166±1,1
7/9	2018-CG-F04	Praha-Petřín (CZ)	0,00744	0,766±0,16	0,0323±0,0073	13,1±0,089	<LOD	1,05±0,022	254±2,0
7/10	2018-CG-F05	Praha-Petřín (CZ)	0,00667	0,439±0,043	0,00675±0,0058	4,56±0,036	0,0360±0,0051	0,924±0,010	176±1,6
7/11	2018-CG-F06	Praha-Petřín (CZ)	0,00843	0,365±0,063	0,0623±0,013	7,42±0,28	0,210±0,032	1,81±0,012	203±5,7
7/12	Blank 07	-	-	-	-	-	-	-	-
8/1	2018-CG-F08	Praha-Petřín (CZ)	0,00837	0,314±0,083	0,0645±0,016	11,2±0,27	1,20±0,10	2,25±0,043	252±3,7
8/2	2018-CG-F09	Praha-Petřín (CZ)	0,00827	0,201±0,028	0,178±0,0091	16,4±0,32	1,66±0,077	2,25±0,018	198±0,89
8/3	2018-CG-F10	Praha-Petřín (CZ)	0,00823	0,191±0,056	0,0930±0,0088	9,78±0,13	0,0474±0,065	2,30±0,034	227±1,0
8/4	2018-CG-F11	Praha-Petřín (CZ)	0,00731	0,242±0,016	0,158±0,022	8,96±0,37	0,0369±0,16	3,42±0,066	465±11
8/5	2018-CG-F12	Praha-Petřín (CZ)	0,00856	0,296±0,081	0,0578±0,011	7,61±0,11	<LOD	1,63±0,020	160±2,5
8/6	2018-CG-F13	Praha-Petřín (CZ)	0,00969	0,0882±0,019	0,0867±0,0067	8,91±0,73	<LOD	1,47±0,12	166±13

Série/číslo vzorku	Kód vzorku	Lokalita	Navážka [g]	Koncentrace As [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cd [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cu [μg/g] (n=3)	Koncentrace Ni [μg/g] (n=3)	Koncentrace Pb [μg/g] (n=3)	Koncentrace Zn [μg/g] (n=3)
8/7	2018-CG-F14	Praha-Petřín (CZ)	0,00931	0,158±0,019	0,0693±0,0081	17,3±0,47	<LOD	2,37±0,030	223±5,0
8/8	2018-CG-F15	Praha-Petřín (CZ)	0,00854	0,170±0,067	0,0790±0,014	20,5±0,46	<LOD	2,34±0,019	203±0,92
8/9	2018-CG-F16	Praha-Petřín (CZ)	0,00817	0,404±0,091	0,0789±0,011	9,20±0,062	<LOD	2,07±0,0047	241±0,82
8/10	2018-CH-F01	Desná-Riedlova hrobka (CZ)	0,00843	0,210±0,062	80,7±0,46	12,0±0,20	<LOD	8,80±0,060	482±2,7
8/11	2018-CH-F02	Desná-Riedlova hrobka (CZ)	0,00831	0,394±0,15	17,0±0,35	18,0±0,14	<LOD	10,5±0,095	223±0,76
8/12	Blank 08	-	-	-	-	-	-	-	-
9/1	2018-CH-F03	Desná-Riedlova hrobka (CZ)	0,00817	0,496±0,10	28,0±0,35	11,6±0,34	<LOD	20,2±0,11	398±9,9
9/2	2018-CH-F04	Desná-Riedlova hrobka (CZ)	0,00866	0,719±0,065	20,6±0,42	14,9±0,57	<LOD	18,6±0,32	488±22
9/3	2018-CH-F05	Desná-Riedlova hrobka (CZ)	0,00878	0,719±0,13	21,1±2,1	9,09±0,15	1,93±0,14	7,00±0,10	315±5,7
9/4	2018-CH-F06	Desná-Riedlova hrobka (CZ)	0,00913	0,439±0,15	11,7±1,5	9,67±1,1	<LOD	6,24±0,76	279±28
9/5	2018-CH-F07	Desná-Riedlova hrobka (CZ)	0,00782	0,397±0,037	8,46±0,086	9,44±0,21	12,9±0,28	4,76±0,038	320±5,1
9/6	2018-CH-F08	Desná-Riedlova hrobka (CZ)	0,00783	0,343±0,081	7,22±0,15	7,70±0,078	<LOD	11,1±0,16	252±4,6
9/7	2018-CI-F01	Krompach (CZ)	0,00796	0,149±0,020	0,156±0,0071	9,67±0,098	<LOD	3,38±0,027	680±7,7
9/8	2018-CI-F02	Krompach (CZ)	0,00805	0,149±0,023	0,449±0,038	6,22±0,0070	<LOD	3,99±0,059	192±2,2
9/9	2018-CI-F03	Krompach (CZ)	0,00811	0,0370±0,0069	0,128±0,010	6,55±0,022	<LOD	1,56±0,026	173±1,6
9/10	2018-CI-F04	Krompach (CZ)	0,00839	1,22±0,069	0,263±0,012	9,32±0,24	<LOD	3,40±0,019	238±4,3

Série/číslo vzorku	Kód vzorku	Lokalita	Navážka [g]	Koncentrace As [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cd [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cu [μg/g] (n=3)	Koncentrace Ni [μg/g] (n=3)	Koncentrace Pb [μg/g] (n=3)	Koncentrace Zn [μg/g] (n=3)
9/11	2018-CI-F05	Krompach (CZ)	0,00664	0,314±0,093	0,183±0,012	7,25±0,066	<LOD	3,84±0,056	255±0,87
9/12	Blank 09	-	-	-	-	-	-	-	-
10/1	2018-CI-F06	Krompach (CZ)	0,00920	0,0163±0,036	0,155±0,013	5,95±0,33	<LOD	2,23±0,071	160±8,7
10/2	2018-CI-F07	Krompach (CZ)	0,00901	0,263±0,057	0,263±0,011	7,05±0,32	16,2±0,68	12,1±0,33	279±10
10/3	2018-CI-F09	Krompach (CZ)	0,00740	0,148±0,022	0,087±0,0040	5,59±0,15	<LOD	4,07±0,10	113±1,1
10/4	2018-CJ-F01	Kokořínsko-Truskavna (CZ)	0,00892	0,230±0,015	0,203±0,018	5,73±0,11	<LOD	2,43±0,041	221±0,75
10/5	2018-CJ-F02	Kokořínsko-Truskavna (CZ)	0,00927	0,00324±0,012	0,104±0,019	9,79±0,92	<LOD	1,48±0,14	173±14
10/6	2018-CJ-F03	Kokořínsko-Truskavna (CZ)	0,00826	<LOD	0,225±0,014	5,93±0,060	<LOD	8,93±0,091	189±1,5
10/7	2018-CJ-F04	Kokořínsko-Truskavna (CZ)	0,00801	0,110±0,082	0,097±0,045	11,5±0,026	<LOD	1,80±0,029	212±2,4
10/8	2018-CJ-F05	Kokořínsko-Truskavna (CZ)	0,00795	0,138±0,058	0,215±0,0024	9,38±0,25	<LOD	1,73±0,018	142±2,6
10/9	2018-CJ-F06	Kokořínsko-Truskavna (CZ)	0,00743	<LOD	0,250±0,045	4,84±0,099	<LOD	3,14±0,10	132±1,3
10/10	2018-CJ-F07	Kokořínsko-Truskavna (CZ)	0,00934	0,125±0,049	0,154±0,012	7,99±0,036	<LOD	2,50±0,017	160±2,0
10/11	2018-CJ-F08	Kokořínsko-Truskavna (CZ)	0,00777	0,153±0,078	0,131±0,026	5,10±0,052	<LOD	1,62±0,0092	325±1,5
10/12	Blank 10	-	-	-	-	-	-	-	-
11/1	2018-CJ-F09	Kokořínsko-Truskavna (CZ)	0,00875	<LOD	0,247±0,022	21,7±0,71	<LOD	3,39±0,019	277±5,3
11/2	2018-CJ-F10	Kokořínsko-Truskavna (CZ)	0,00807	<LOD	0,539±0,020	9,36±0,16	<LOD	5,17±0,023	232±3,4

Série/číslo vzorku	Kód vzorku	Lokalita	Navážka [g]	Koncentrace As [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cd [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cu [μg/g] (n=3)	Koncentrace Ni [μg/g] (n=3)	Koncentrace Pb [μg/g] (n=3)	Koncentrace Zn [μg/g] (n=3)
11/3	2018-CJ-F11	Kokořínsko-Truskavna (CZ)	0,00742	<LOD	0,269±0,026	17,7±1,9	<LOD	2,44±0,15	187±17
11/4	2018-CK-F01	Bohumín-Skřečůň (CZ)	0,00797	<LOD	0,521±0,039	8,38±0,10	<LOD	5,83±0,086	269±3,7
11/5	2018-CK-F02	Bohumín-Skřečůň (CZ)	0,00815	0,00368±0,044	0,410±0,028	7,77±0,17	<LOD	15,5±0,12	414±8,4
11/6	2018-CK-F03	Bohumín-Skřečůň (CZ)	0,00808	<LOD	0,730±0,039	8,24±0,18	<LOD	7,42±0,033	300±8,2
11/7	2018-CK-F04	Bohumín-Skřečůň (CZ)	0,00885	0,0661±0,070	0,339±0,20	6,98±0,071	<LOD	13,5±0,37	372±3,8
11/8	2018-CK-F05	Bohumín-Skřečůň (CZ)	0,00865	0,0642±0,029	0,475±0,011	7,38±0,042	<LOD	9,66±0,033	168±1,7
11/9	2018-CK-F06	Bohumín-Skřečůň (CZ)	0,00894	0,0319±0,041	0,349±0,030	6,47±0,70	<LOD	4,17±0,37	205±19
11/10	2018-CK-F07	Bohumín-Skřečůň (CZ)	0,00871	0,0138±0,049	0,449±0,047	7,89±0,20	<LOD	4,58±0,093	194±4,2
11/11	2018-CK-F08	Bohumín-Skřečůň (CZ)	0,00917	0,115±0,012	0,617±0,026	7,59±0,14	2,30±0,086	8,14±0,17	335±4,5
11/12	Blank 12	-	-	-	-	-	-	-	-
12/1	2018-CK-F09	Bohumín-Skřečůň (CZ)	0,00845	0,0923±0,030	0,611±0,044	16,5±0,11	<LOD	8,38±0,14	301±11
12/2	2018-CK-F10	Bohumín-Skřečůň (CZ)	0,00850	<LOD	0,526±0,057	6,86±0,093	<LOD	3,96±0,072	185±4,4
12/3	2018-CK-F11	Bohumín-Skřečůň (CZ)	0,01015	0,0975±0,071	0,269±0,017	6,14±0,88	<LOD	3,99±0,52	157±20
12/4	2018-CK-F12	Bohumín-Skřečůň (CZ)	0,00816	0,0202±0,044	0,708±0,041	10,3±0,26	<LOD	6,36±0,029	316±7,2
12/5	2018-CK-F13	Bohumín-Skřečůň (CZ)	0,00730	0,00616±0,070	0,245±0,030	4,97±0,096	<LOD	2,58±0,018	152±1,6
12/6	2018-CK-F14	Bohumín-Skřečůň (CZ)	0,00829	0,0416±0,060	0,519±0,012	7,76±0,12	<LOD	5,14±0,047	216±3,2

Série/číslo vzorku	Kód vzorku	Lokalita	Navážka [g]	Koncentrace As [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cd [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cu [μg/g] (n=3)	Koncentrace Ni [μg/g] (n=3)	Koncentrace Pb [μg/g] (n=3)	Koncentrace Zn [μg/g] (n=3)
12/7	2018-CL-F01	Ostrava (CZ)	0,00873	0,117±0,016	0,536±0,017	6,86±0,078	<LOD	6,39±0,087	431±3,4
12/8	2018-CL-F02	Ostrava (CZ)	0,00792	0,0606±0,015	0,464±0,019	10,1±0,091	<LOD	8,34±0,12	201±1,4
12/9	2018-CL-F03	Ostrava (CZ)	0,00671	<LOD	0,389±0,015	7,37±0,28	3,73±0,14	5,03±0,034	254±5,5
12/10	2018-CL-F04	Ostrava (CZ)	0,00848	<LOD	0,260±0,026	7,24±0,025	<LOD	2,73±0,040	210±6,2
12/11	2018-CL-F05	Ostrava (CZ)	0,00885	0,0254±0,037	0,312±0,024	5,79±0,046	<LOD	3,56±0,032	227±3,6
12/12	Blank 12	-	-	-	-	-	-	-	-
13/1	2018-CL-F06	Ostrava (CZ)	0,00772	2,55±0,10	0,457±0,064	9,64±0,044	1,16±0,086	5,96±0,040	197±2,7
13/2	2018-CL-F07	Ostrava (CZ)	0,00789	0,724±0,087	0,295±0,024	6,05±0,12	0,882±0,10	4,53±0,082	243±3,9
13/3	2018-CL-F08	Ostrava (CZ)	0,00857	0,432±0,070	0,415±0,0089	5,80±0,11	0,560±0,088	4,61±0,042	209±1,4
13/4	2018-CL-F09	Ostrava (CZ)	0,00793	0,410±0,062	0,291±0,026	5,90±0,15	0,0303±0,036	5,34±0,012	218±7,9
13/5	2018-CL-F10	Ostrava (CZ)	0,00890	0,256±0,048	0,244±0,0083	5,25±0,047	<LOD	3,48±0,016	234±5,6
13/6	2018-CL-F11	Ostrava (CZ)	0,00758	0,156±0,034	0,289±0,035	5,49±0,16	0,441±0,090	3,41±0,023	221±3,7
13/7	2018-CM-F01	Vysoká (CZ)	0,00831	0,0794±0,027	0,327±0,028	6,19±0,15	0,0722±0,081	5,97±0,095	175±4,9
13/8	2018-CM-F02	Vysoká (CZ)	0,00847	0,0248±0,047	0,342±0,027	5,89±0,087	<LOD	3,99±0,086	160±0,36
13/9	2018-CM-F03	Vysoká (CZ)	0,00696	0,0431±0,10	0,427±0,022	5,24±0,047	0,681±0,18	3,20±0,051	446±1,0
13/10	2018-CM-F04	Vysoká (CZ)	0,00971	0,0602±0,046	0,324±0,0084	6,31±0,10	0,471±0,052	5,17±0,082	187±5,5

Série/číslo vzorku	Kód vzorku	Lokalita	Navážka [g]	Koncentrace As [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cd [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cu [μg/g] (n=3)	Koncentrace Ni [μg/g] (n=3)	Koncentrace Pb [μg/g] (n=3)	Koncentrace Zn [μg/g] (n=3)
13/11	2018-CM-F05	Vysoká (CZ)	0,00853	0,0545±0,069	0,251±0,015	6,04±0,12	<LOD	4,97±0,017	159±0,7
13/12	Blank 13	-	-	-	-	-	-	-	-
14/1	2018-CM-F06	Vysoká (CZ)	0,00761	<LOD	0,181±0,0074	6,27±0,15	<LOD	2,65±0,045	193±2,2
14/2	2018-CM-F07	Vysoká (CZ)	0,00853	<LOD	0,339±0,018	5,91±0,13	0,167±0,062	4,83±0,038	201±5,7
14/3	2018-CM-F08	Vysoká (CZ)	0,00839	0,0161±0,064	0,272±0,036	6,67±0,068	0,0590±0,054	3,93±0,062	183±1,9
14/4	2018-CM-F09	Vysoká (CZ)	0,00816	<LOD	0,149±0,024	13,3±0,17	<LOD	3,69±0,059	223±2,8
14/5	2018-CM-F10	Vysoká (CZ)	0,00875	<LOD	0,043±0,013	6,65±0,14	0,835±0,10	1,45±0,031	156±3,0
14/6	2019-CN-F01	Lechovice (CZ)	0,00893	0,0134±0,036	0,470±0,020	15,5±0,23	<LOD	1,61±0,022	162±2,6
14/7	2019-CN-F02	Lechovice (CZ)	0,00786	<LOD	0,120±0,014	5,87±0,14	<LOD	0,834±0,017	146±3,0
14/8	2019-CN-F03	Lechovice (CZ)	0,00640	<LOD	0,0680±0,013	4,16±0,094	<LOD	1,09±0,0037	168±1,5
14/9	2019-CN-F04	Lechovice (CZ)	0,00725	<LOD	0,0538±0,0082	6,07±0,12	<LOD	0,906±0,0092	153±2,8
14/10	2019-CN-F05	Lechovice (CZ)	0,00837	<LOD	0,0412±0,0039	7,67±0,17	<LOD	1,05±0,042	192±3,0
14/11	2019-CN-F06	Lechovice (CZ)	0,00839	<LOD	0,100±0,0091	5,18±0,13	<LOD	0,880±0,019	151±1,2
14/12	Blank 14	-	-	-	-	-	-	-	-
15/1	2019-CN-F07	Lechovice (CZ)	0,00727	<LOD	0,0536±0,0029	8,01±0,072	<LOD	1,13±0,0064	180±3,1
15/2	2019-CN-F08	Lechovice (CZ)	0,00871	<LOD	0,0379±0,0059	4,94±0,039	<LOD	0,691±0,0039	158±2,7

Série/číslo vzorku	Kód vzorku	Lokalita	Navážka [g]	Koncentrace As [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cd [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cu [μg/g] (n=3)	Koncentrace Ni [μg/g] (n=3)	Koncentrace Pb [μg/g] (n=3)	Koncentrace Zn [μg/g] (n=3)
15/3	2019-CN-F09	Lechovice (CZ)	0,00850	<LOD	0,101±0,015	4,41±0,055	<LOD	1,84±0,029	246±8,1
15/4	2019-CO-F01	Teplice-Stříbrný rybník (CZ)	0,00809	0,0501±0,060	0,141±0,019	5,16±0,12	<LOD	1,19±0,032	173±1,8
15/5	2019-CO-F02	Teplice-Stříbrný rybník (CZ)	0,00884	0,165±0,022	0,244±0,024	6,90±0,094	<LOD	2,14±0,012	183±1,0
15/6	2019-CO-F03	Teplice-Stříbrný rybník (CZ)	0,00832	0,218±0,10	0,182±0,028	6,58±0,11	0,572±0,010	2,87±0,045	180±5,3
15/7	2019-CO-F04	Teplice-Stříbrný rybník (CZ)	0,00851	0,125±0,013	0,120±0,0027	6,31±0,071	<LOD	5,26±0,024	161±0,55
15/8	2019-CO-F05	Teplice-Stříbrný rybník (CZ)	0,00739	<LOD	0,150±0,0068	6,07±0,14	<LOD	1,42±0,030	155±2,8
15/9	2019-CO-F06	Teplice-Stříbrný rybník (CZ)	0,00804	0,172±0,090	2,47±0,098	5,73±0,10	<LOD	2,95±0,035	189±4,5
15/10	2019-CO-F07	Teplice-Stříbrný rybník (CZ)	0,00832	0,788±0,20	0,146±0,013	5,45±0,080	2,24±0,15	1,93±0,024	156±3,0
15/11	2019-CO-F08	Teplice-Stříbrný rybník (CZ)	0,00789	<LOD	0,169±0,020	4,53±0,056	<LOD	1,17±	163±1,8
15/12	Blank 15	-	-	-	-	-	-	-	-
16/1	2019-CO-F09	Teplice-Stříbrný rybník (CZ)	0,00864	0,0295±0,045	0,189±0,015	4,35±0,12	<LOD	1,12±0,031	154±4,0
16/2	2019-CO-F10	Teplice-Stříbrný rybník (CZ)	0,00872	0,277±0,085	0,150±0,018	5,01±0,091	<LOD	3,08±0,045	227±2,1
16/3	2019-CO-F11	Teplice-Stříbrný rybník (CZ)	0,00759	0,140±0,040	0,099±0,012	4,88±0,63	<LOD	1,51±0,19	196±23
16/4	2019-CO-F12	Teplice-Stříbrný rybník (CZ)	0,00813	0,0498±0,025	0,159±0,012	4,67±0,11	<LOD	3,08±0,0070	264±2,1
16/5	2019-CP-F01	Chomutov-Bezručovo údolí (CZ)	0,00810	0,176±0,12	0,0722±0,011	6,57±0,097	<LOD	1,54±0,016	152±1,7

Série/číslo vzorku	Kód vzorku	Lokalita	Navážka [g]	Koncentrace As [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cd [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cu [μg/g] (n=3)	Koncentrace Ni [μg/g] (n=3)	Koncentrace Pb [μg/g] (n=3)	Koncentrace Zn [μg/g] (n=3)
16/6	2019-CP-F02	Chomutov-Bezručovo údolí (CZ)	0,00746	0,438±0,076	0,131±0,022	5,38±0,067	<LOD	1,44±0,020	188±4,5
16/7	2019-CP-F03	Chomutov-Bezručovo údolí (CZ)	0,00852	1,11±0,084	0,164±0,043	5,45±0,12	<LOD	1,82±0,023	150±3,1
16/8	2019-CP-F04	Chomutov-Bezručovo údolí (CZ)	0,00758	0,129±0,082	0,125±0,0090	4,83±0,72	<LOD	1,29±0,19	151±19
16/9	2019-CP-F05	Chomutov-Bezručovo údolí (CZ)	0,00861	0,455±0,079	0,221±0,024	5,03±0,13	0,106±0,055	2,07±0,012	205±6,0
16/10	2019-CP-F06	Chomutov-Bezručovo údolí (CZ)	0,00854	0,100±0,050	0,126±0,016	5,59±0,13	<LOD	1,54±0,0017	183±2,9
16/11	2019-CP-F07	Chomutov-Bezručovo údolí (CZ)	0,00794	<LOD	0,189±0,021	5,80±0,20	<LOD	1,23±0,010	160±7,6
16/12	Blank 16	-	-	-	-	-	-	-	-
17/1	2019-CP-F08	Chomutov-Bezručovo údolí (CZ)	0,00789	0,340±0,11	0,179±0,021	5,86±0,19	<LOD	2,56±0,026	138±5,8
17/2	2019-CP-F09	Chomutov-Bezručovo údolí (CZ)	0,00819	0,603±0,033	0,148±0,027	5,22±0,11	<LOD	1,30±0,015	157±1,4
17/3	2019-CP-F10	Chomutov-Bezručovo údolí (CZ)	0,00776	0,0503±0,063	0,338±0,017	4,85±0,044	0,930±0,064	4,41±0,030	1070±9,7
17/4	2019-CP-F11	Chomutov-Bezručovo údolí (CZ)	0,00929	0,832±0,15	0,116±0,0055	5,73±0,13	<LOD	1,45±0,0082	141±2,9

Série/číslo vzorku	Kód vzorku	Lokalita	Navážka [g]	Koncentrace As [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cd [μg/g] (n=3)	Koncentrace Cu [μg/g] (n=3)	Koncentrace Ni [μg/g] (n=3)	Koncentrace Pb [μg/g] (n=3)	Koncentrace Zn [μg/g] (n=3)
17/5	2019-CP-F12	Chomutov-Bezručovo údolí (CZ)	0,00769	0,164±0,090	0,103±0,016	5,40±0,061	<LOD	1,45±0,023	242±3,8
17/6	2019-CQ-F01	Most-Kopistická výsypka (CZ)	0,00801	0,213±0,073	0,0637±0,014	4,22±0,043	<LOD	1,11±0,0088	150±1,4
17/7	2019-CQ-F02	Most-Kopistická výsypka (CZ)	0,00876	0,288±0,040	0,0788±0,0092	4,32±0,064	<LOD	1,11±0,0013	179±1,8
17/8	2019-CQ-F03	Most-Kopistická výsypka (CZ)	0,00843	0,215±0,034	1,708±0,064	6,09±0,13	<LOD	2,22±0,013	539±10
17/9	2019-CQ-F04	Most-Kopistická výsypka (CZ)	0,00904	0,151±0,035	0,0398±0,017	4,44±0,17	<LOD	0,725±0,016	157±5,0
17/10	2019-CQ-F05	Most-Kopistická výsypka (CZ)	0,00701	0,163±0,018	0,0321±0,010	5,60±0,025	<LOD	0,460±0,015	155±0,35
17/11	2019-CQ-F06	Most-Kopistická výsypka (CZ)	0,00829	0,308±0,016	0,161±0,023	6,49±0,24	<LOD	4,56±0,041	265±8,4
17/12	Blank 17	-	-	-	-	-	-	-	-
18/1	2019-CQ-F07	Most-Kopistická výsypka (CZ)	0,00843	3,50±0,17	0,107±0,011	3,08±0,049	<LOD	2,01±0,0091	399±4,1
18/2	2019-CS-F01	terénní stanice Ruda (CZ)	0,00876	6,63±0,11	0,0890±0,019	1,43±0,045	<LOD	0,577±0,0072	164±3,5
18/3	2019-CS-F02	terénní stanice Ruda (CZ)	0,00688	0,826±0,064	0,109±0,022	0,401±0,0050	<LOD	0,634±0,0029	157±2,1
18/4	2019-CS-F03	terénní stanice Ruda (CZ)	0,00911	0,445±0,064	0,0988±0,019	2,74±0,031	<LOD	0,510±0,011	143±1,5
18/5	2019-CS-F04	terénní stanice Ruda (CZ)	0,00688	0,763±0,029	0,347±0,030	3,32±0,053	<LOD	1,53±0,014	207±1,2
18/6	2019-CS-F05	terénní stanice Ruda (CZ)	0,00933	0,267±0,017	0,148±0,030	1,77±0,046	3,70±0,084	0,905±0,015	159±0,72
18/7	2019-CS-F06	terénní stanice Ruda (CZ)	0,00844	0,085±0,072	0,116±0,021	8,85±0,030	0,752±0,016	0,677±0,0077	147±1,0

Série/číslo vzorku	Kód vzorku	Lokalita	Navážka [g]	Koncentrace As [ $\mu\text{g/g}$ ] (n=3)	Koncentrace Cd [ $\mu\text{g/g}$ ] (n=3)	Koncentrace Cu [ $\mu\text{g/g}$ ] (n=3)	Koncentrace Ni [ $\mu\text{g/g}$ ] (n=3)	Koncentrace Pb [ $\mu\text{g/g}$ ] (n=3)	Koncentrace Zn [ $\mu\text{g/g}$ ] (n=3)
18/8	2019-CT-F01	Mikulov v Krušných horách (CZ)	0,00853	2,48 $\pm$ 0,21	1,15 $\pm$ 0,016	14,8 $\pm$ 0,13	2,08 $\pm$ 0,038	23,0 $\pm$ 0,34	503 $\pm$ 3,4
18/9	2019-CT-F02	Mikulov v Krušných horách (CZ)	0,00672	0,665 $\pm$ 0,072	0,0580 $\pm$ 0,016	2,29 $\pm$ 0,062	1,30 $\pm$ 0,047	1,40 $\pm$ 0,027	176 $\pm$ 6,0
18/10	2019-CT-F03	Mikulov v Krušných horách (CZ)	0,00840	1,44 $\pm$ 0,080	0,352 $\pm$ 0,027	8,14 $\pm$ 0,16	1,43 $\pm$ 0,026	3,52 $\pm$ 0,044	269 $\pm$ 1,5
18/11	2019-CT-F04	Mikulov v Krušných horách (CZ)	0,00880	1,82 $\pm$ 0,064	0,230 $\pm$ 0,025	4,73 $\pm$ 0,086	0,636 $\pm$ 0,019	4,73 $\pm$ 0,032	276 $\pm$ 0,94
18/12	Blank 18	-	-	-	-	-	-	-	-
19/1	2019-CT-F05	Mikulov v Krušných horách (CZ)	0,00810	0,765 $\pm$ 0,046	0,476 $\pm$ 0,026	4,88 $\pm$ 0,12	4,14 $\pm$ 0,12	2,19 $\pm$ 0,035	154 $\pm$ 2,1
19/2	2018-EA-F01	Tartu (EE)	0,00798	0,0771 $\pm$ 0,038	0,688 $\pm$ 0,016	6,27 $\pm$ 0,028	2,42 $\pm$ 0,066	19,3 $\pm$ 0,15	860 $\pm$ 20
19/3	2018-EA-F02	Tartu (EE)	0,00925	<LOD	0,172 $\pm$ 0,031	5,10 $\pm$ 0,098	2,12 $\pm$ 0,16	16,7 $\pm$ 0,057	369 $\pm$ 7,9
19/4	2018-EA-F03	Tartu (EE)	0,00752	0,052 $\pm$ 0,0043	0,461 $\pm$ 0,035	7,12 $\pm$ 0,26	2,62 $\pm$ 0,13	34,3 $\pm$ 0,23	472 $\pm$ 11
19/5	2018-EA-F04	Tartu (EE)	0,00868	<LOD	0,233 $\pm$ 0,033	6,24 $\pm$ 0,064	1,20 $\pm$ 0,11	5,23 $\pm$ 0,018	336 $\pm$ 0,38
19/6	2018-EA-F05	Tartu (EE)	0,00926	0,0551 $\pm$ 0,058	0,102 $\pm$ 0,016	12,3 $\pm$ 0,36	1,00 $\pm$ 0,11	1,81 $\pm$ 0,010	289 $\pm$ 5,6
19/7	2018-EA-F06	Tartu (EE)	0,00931	<LOD	0,206 $\pm$ 0,025	9,06 $\pm$ 0,23	1,97 $\pm$ 0,036	3,82 $\pm$ 0,035	342 $\pm$ 2,7
19/8	2018-EA-F07	Tartu (EE)	0,00695	0,0820 $\pm$ 0,038	0,162 $\pm$ 0,010	31,4 $\pm$ 3,3	0,786 $\pm$ 0,19	4,04 $\pm$ 0,51	403 $\pm$ 34
19/9	2018-EA-F08	Tartu (EE)	0,00869	<LOD	0,188 $\pm$ 0,0089	7,09 $\pm$ 0,18	0,770 $\pm$ 0,043	3,16 $\pm$ 0,0071	584 $\pm$ 15

Série/číslo vzorku	Kód vzorku	Lokalita	Navážka [g]	Koncentrace As [µg/g] (n=3)	Koncentrace Cd [µg/g] (n=3)	Koncentrace Cu [µg/g] (n=3)	Koncentrace Ni [µg/g] (n=3)	Koncentrace Pb [µg/g] (n=3)	Koncentrace Zn [µg/g] (n=3)
19/10	2018-EA-F09	Tartu (EE)	0,00861	0,0348±0,078	0,275±0,026	6,25±0,17	0,970±0,14	3,17±0,15	289±6,2
19/11	2018-EA-F10	Tartu (EE)	0,00836	<LOD	0,117±0,0061	6,67±0,26	0,244±0,029	2,81±0,041	235±8,8
19/12	Blank 19	-	-	-	-	-	-	-	-
20/1	2018-EA-F11	Tartu (EE)	0,00814	0,155±0,034	0,184±0,017	13,7±0,32	2,70±0,027	4,27±0,024	421±3,8
20/2	2018-EA-F12	Tartu (EE)	0,00889	0,0692±0,055	0,123±0,017	25,7±0,64	1,14±0,089	2,00±0,0091	453±7,7
20/3	2018-EA-F13	Tartu (EE)	0,00730	<LOD	0,166±0,029	6,84±0,16	0,294±0,051	1,94±0,0088	451±9,7
20/4	2018-EA-F14	Tartu (EE)	0,00889	0,0793±0,19	0,123±0,023	7,39±0,12	1,33±0,062	3,07±0,024	728±13
20/5	2018-PA-F01	Şekocin Sary (PL)	0,00794	<LOD	0,0718±0,010	2,92±0,12	<LOD	1,50±0,027	99,0±3,0
20/6	2018-PA-F02	Şekocin Sary (PL)	0,00811	0,0703±0,058	0,152±0,026	5,94±0,21	0,821±0,092	2,16±0,015	186±5,0
20/7	2018-PA-F03	Şekocin Sary (PL)	0,00817	0,0275±0,050	0,037±0,013	5,95±0,12	0,108±0,0080	0,828±0,0037	130±3,8
20/8	2018-PA-F04	Şekocin Sary (PL)	0,00778	0,0521±0,034	0,174±0,0082	7,45±0,14	6,89±0,15	4,15±0,014	305±3,1
20/9	2018-PA-F05	Şekocin Sary (PL)	0,00818	<LOD	0,187±0,015	6,13±0,25	1,92±0,10	2,02±0,030	151±4,3
20/10	2018-PA-F06	Şekocin Sary (PL)	0,00847	0,0372±0,11	0,115±0,011	4,80±0,087	0,675±0,048	1,39±0,014	165±0,93
20/11	2018-PA-F07	Şekocin Sary (PL)	0,00798	<LOD	0,117±0,026	6,63±0,083	0,0489±0,023	3,28±0,015	299±4,7
20/12	Blank 20	-	-	-	-	-	-	-	-
21/1	2018-PA-F08	Şekocin Sary (PL)	0,00861	<LOD	0,169±0,0075	5,31±	0,789±0,091	1,93±0,048	342±1,5

Série/číslo vzorku	Kód vzorku	Lokalita	Navážka [g]	Koncentrace As [ $\mu\text{g/g}$ ] (n=3)	Koncentrace Cd [ $\mu\text{g/g}$ ] (n=3)	Koncentrace Cu [ $\mu\text{g/g}$ ] (n=3)	Koncentrace Ni [ $\mu\text{g/g}$ ] (n=3)	Koncentrace Pb [ $\mu\text{g/g}$ ] (n=3)	Koncentrace Zn [ $\mu\text{g/g}$ ] (n=3)
21/2	2018-PA-F09	Šekocin Stary (PL)	0,00788	0,00381 $\pm$ 0,033	0,158 $\pm$ 0,018	5,69 $\pm$	0,445 $\pm$ 0,079	2,08 $\pm$ 0,016	270 $\pm$ 3,1
21/3	2018-PA-F10	Šekocin Stary (PL)	0,00780	0,00192 $\pm$ 0,041	0,169 $\pm$ 0,033	4,58 $\pm$	<LOD	2,66 $\pm$ 0,030	186 $\pm$ 2,7
21/4	2018-PA-F11	Šekocin Stary (PL)	0,00787	0,0210 $\pm$ 0,014	0,145 $\pm$ 0,020	4,84 $\pm$	1,73 $\pm$ 0,12	2,23 $\pm$ 0,028	187 $\pm$ 3,4
21/5	2018-PA-F12	Šekocin Stary (PL)	0,00875	<LOD	0,147 $\pm$ 0,015	4,53 $\pm$	<LOD	1,20 $\pm$ 0,018	165 $\pm$ 1,5
21/6	2018-PA-F13	Šekocin Stary (PL)	0,00798	0,0733 $\pm$ 0,043	0,451 $\pm$ 0,024	6,10 $\pm$	0,648 $\pm$ 0,040	2,90 $\pm$ 0,036	305 $\pm$ 7,9
21/7	2018-PA-F14	Šekocin Stary (PL)	0,00853	0,0739 $\pm$ 0,019	0,174 $\pm$ 0,019	47,7 $\pm$	0,749 $\pm$ 0,043	17,1 $\pm$ 0,15	228 $\pm$ 3,9
21/8	2018-PA-F15	Šekocin Stary (PL)	0,00774	<LOD	0,109 $\pm$ 0,0055	5,13 $\pm$	0,283 $\pm$ 0,022	1,80 $\pm$ 0,039	155 $\pm$ 3,0
21/9	2018-EC-F01	Sierra Nevada (ES)	0,00801	0,212 $\pm$ 0,045	0,024 $\pm$ 0,0015	4,40 $\pm$	0,687 $\pm$ 0,11	1,12 $\pm$ 0,013	146 $\pm$ 0,82
21/10	2018-EC-F02	Sierra Nevada (ES)	0,00705	0,336 $\pm$ 0,019	0,064 $\pm$ 0,0055	4,56 $\pm$	1,53 $\pm$ 0,019	1,51 $\pm$ 0,0068	128 $\pm$ 1,7
21/11	2018-EC-F03	Sierra Nevada (ES)	0,00706	0,308 $\pm$ 0,026	0,0722 $\pm$ 0,013	5,05 $\pm$	1,31 $\pm$ 0,047	1,40 $\pm$ 0,027	134 $\pm$ 2,0
21/12	Blank 21	-	-	-	-	-	-	-	-
22/1	2018-EC-F04	Sierra Nevada (ES)	0,00898	0,0618 $\pm$ 0,012	0,0134 $\pm$ 0,0090	4,10 $\pm$ 0,042	0,125 $\pm$ 0,065	0,783 $\pm$ 0,020	143 $\pm$ 2,3
22/2	2018-EC-F05	Sierra Nevada (ES)	0,00792	0,165 $\pm$ 0,020	0,0284 $\pm$ 0,016	4,15 $\pm$ 0,11	0,0701 $\pm$ 0,051	1,05 $\pm$ 0,014	153 $\pm$ 2,3
22/3	2018-EC-F06	Sierra Nevada (ES)	0,00778	<LOD	0,0694 $\pm$ 0,0070	4,32 $\pm$ 0,093	0,430 $\pm$ 0,014	0,790 $\pm$ 0,0089	143 $\pm$ 3,7
22/4	2018-EC-F07	Sierra Nevada (ES)	0,00791	0,412 $\pm$ 0,044	0,0190 $\pm$ 0,011	5,32 $\pm$ 0,090	0,937 $\pm$ 0,040	1,18 $\pm$ 0,037	130 $\pm$ 1,6
22/5	2018-EC-F08	Sierra Nevada (ES)	0,00623	0,294 $\pm$ 0,044	0,0891 $\pm$ 0,018	7,15 $\pm$ 0,089	0,337 $\pm$ 0,11	1,97 $\pm$ 0,016	262 $\pm$ 2,7

Série/číslo vzorku	Kód vzorku	Lokalita	Navážka [g]	Koncentrace As [µg/g] (n=3)	Koncentrace Cd [µg/g] (n=3)	Koncentrace Cu [µg/g] (n=3)	Koncentrace Ni [µg/g] (n=3)	Koncentrace Pb [µg/g] (n=3)	Koncentrace Zn [µg/g] (n=3)
22/6	2018-EC-F09	Sierra Nevada (ES)	0,00728	0,321±0,059	0,0371±0,0082	4,69±0,058	0,439±0,070	1,42±0,018	148±1,8
22/7	2018-NA-F01	les Oosterhout (NL)	0,00828	0,181±0,029	0,136±0,0055	7,31±0,24	<LOD	24,1±0,27	940±20
22/8	2018-NA-F02	les Oosterhout (NL)	0,00859	<LOD	0,192±0,0057	6,59±0,37	<LOD	6,94±0,32	278±11
22/9	2018-NA-F03	les Oosterhout (NL)	0,00677	<LOD	0,124±0,0062	11,6±2,2	<LOD	8,77±1,5	1380±240
22/10	2018-NA-F04	les Oosterhout (NL)	0,00948	<LOD	0,0981±0,013	5,23±0,077	<LOD	4,71±0,064	357±8,5
22/11	2018-NA-F05	les Oosterhout (NL)	0,00882	<LOD	0,151±0,010	9,53±0,075	<LOD	7,11±0,13	726±6,6
22/12	Blank 22	-	-	-	-	-	-	-	-
23/1	2018-NA-F06	les Oosterhout (NL)	0,00836	3,41±0,039	0,269±0,0064	10,9±0,20	1,66±0,034	10,5±0,25	1030±17
23/2	2018-NA-F07	les Oosterhout (NL)	0,00637	1,54±0,14	0,108±0,030	9,41±0,23	1,62±0,12	6,60±0,097	357±9,3
23/3	2018-NA-F08	les Oosterhout (NL)	0,00769	0,759±0,16	0,0936±0,0081	7,08±0,29	0,607±0,046	4,15±0,028	243±5,8
23/4	2018-NA-F09	les Oosterhout (NL)	0,00747	0,462±0,056	0,0763±0,0082	8,33±0,16	0,482±0,059	2,70±0,031	348±9,5
23/5	2018-NA-F10	les Oosterhout (NL)	0,00977	0,250±0,012	0,137±0,024	7,38±0,083	1,10±0,050	8,45±0,038	873±7,9
23/6	2018-NA-F11	les Oosterhout (NL)	0,00872	0,201±0,0050	0,258±0,010	9,60±0,11	0,499±0,059	11,6±0,13	1010±13
23/7	2018-NA-F12	les Oosterhout (NL)	0,00697	0,146±0,036	0,110±0,015	9,65±0,098	0,426±0,038	9,59±0,15	840±7,6
23/8	2018-NA-F13	les Oosterhout (NL)	0,00949	0,128±0,036	0,0996±0,010	6,50±0,13	0,612±0,028	4,90±0,061	425±0,48
23/9	2018-PC-F05	Coimbra (PT)	0,00757	0,503±0,021	0,0535±0,010	5,71±0,013	0,363±0,079	0,781±0,011	143±3,1

Série/číslo vzorku	Kód vzorku	Lokalita	Navážka [g]	Koncentrace As [µg/g] (n=3)	Koncentrace Cd [µg/g] (n=3)	Koncentrace Cu [µg/g] (n=3)	Koncentrace Ni [µg/g] (n=3)	Koncentrace Pb [µg/g] (n=3)	Koncentrace Zn [µg/g] (n=3)
23/10	2018-PC-F06	Coimbra (PT)	0,00684	<LOD	0,0680±0,028	6,76±0,054	0,230±0,070	1,19±0,024	177±4,2
23/11	2018-PC-F07	Coimbra (PT)	0,00745	0,0181±0,024	0,0342±0,010	5,19±0,076	0,121±0,057	0,475±0,0048	171±4,3
23/12	Blank 23	-	-	-	-	-	-	-	-
24/1	2018-PC-F08	Coimbra (PT)	0,00657	0,0959±0,025	0,0822±0,0083	6,37±0,079	0,397±0,080	1,26±0,021	167±2,8
24/2	2018-SC-F01	Helsingborg-Jordbodalen (SE)	0,00849	<LOD	0,0654±0,015	5,95±0,13	1,23±0,029	1,14±0,022	207±3,8
24/3	2018-SC-F02	Helsingborg-Jordbodalen (SE)	0,00700	0,00429±0,049	0,103±0,012	6,63±0,12	1,10±0,087	1,53±0,0087	206±0,93
24/4	2018-SC-F03	Helsingborg-Jordbodalen (SE)	0,00789	0,0380±0,10	0,144±0,027	6,99±0,14	1,47±0,038	1,64±0,013	163±3,0
24/5	2018-SC-F04	Helsingborg-Jordbodalen (SE)	0,00862	0,0592±0,011	0,0766±0,019	8,71±0,099	0,668±0,050	1,73±0,016	180±2,4
24/6	2018-SC-F05	Helsingborg-Jordbodalen (SE)	0,00847	<LOD	0,0974±0,016	6,57±0,16	0,590±0,0047	1,36±0,020	176±5,0
24/7	2018-SC-F06	Helsingborg-Jordbodalen (SE)	0,00765	0,0608±0,055	0,0510±0,0076	6,38±0,043	0,984±0,072	1,35±0,024	174±2,2
24/8	2018-SC-F07	Helsingborg-Jordbodalen (SE)	0,00755	0,0358±0,024	0,135±0,031	8,36±0,095	0,775±0,061	1,73±0,0078	214±2,9
24/9	2018-SC-F08	Helsingborg-Jordbodalen (SE)	0,00664	0,0791±0,067	0,165±0,022	9,28±0,13	1,13±0,041	2,47±0,045	162±1,5

