

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů



**Využití Ramanovy spektrometrie v oblasti
enviromentu se zaměřením na aerosoly a strusky
z pyrometalurgických procesů**

**The use of Raman spectroscopy in the field of environment management, with
a focus to aerosols and slags from pyrometallurgical processes**

Jakub Šotkovský

Bakalářská práce

Vedoucí: prof. RNDr. Jan Jehlička, Dr.

Praha, 2013

Prohlášení

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

V Praze dne

.....

Podpis

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval prof. RNDr. Janu Jehličkovi, Dr. za odborné vedení, cenné připomínky a rady, kterými přispěl k vypracování této bakalářské práce.

Abstrakt

Tato práce se zabývá využitím Ramanovy spektrometrie v oblasti environmentálních analýz se zaměřením na aerosoly a strusky pocházející z pyrometalurgických procesů. Jedná se o praktický rozbor publikací, ve kterých se autoři zabývají chemismem a strukturou těchto odpadních produktů vznikajících v metalurgických provozech v kontextu s jejich škodlivostí a vlivem na životní prostředí. Ramanova spektrometrie je vhodnou metodou k identifikaci látek a ke kvalitativní a kvantitativní strukturní analýze. Touto metodou lze detekovat i velmi malé částice a jejich speciaci nebo oxidační stavy. Výhodou této metody je její nedestruktivita. Během této analýzy nedochází k chemickým změnám a nedochází ani k tepelnému poškození vzorku. Další z nesporných výhod při použití mobilního Ramanova spektrometru je rychlost, kterou je tento přístroj schopen detekovat požadované vlastnosti materiálů in-situ a to i v extrémních podmínkách.

Summary

This work deals with the use of Raman spectroscopy in environmental analysis focused on aerosols and slags from pyrometallurgical processes. This is a practical analysis of the publications in which the authors deal with chemical conditions and the structure of these waste products resulting from metallurgical processes in the context of their risks and the impact on the environment. Raman spectroscopy is a suitable method for identification of substances for the qualitative and quantitative structural analysis. This method can detect even very small particles and speciation or oxidation states. The advantage of this method is its nondestructivity. Also there is no chemical changes and no thermal damage of the sample while using this method. Another indisputable advantages of the mobile Raman spectrometer is the speed at which the system can detect the desired properties of materials in-situ and even in extreme conditions.

Obsah:

1. Úvod.....	1
2. Ramanova spektrometrie.....	2
2.1 Princip Ramanovy spektrometrie.....	2
3. Přenosné Ramanovy spektrometry.....	4
3.1 Využití přenosných Ramanových spektrometrů.....	4
3.2 Členění přenosných Ramanových spektrometrů.....	4
4. Využití Ramanovy spektrometrie k analýze aerosolů.....	5
4.1 Aerosoly a poletavý prach.....	5
4.2 Analýza znečištění urbanizované zóny provozem Pb/Zn hutě.....	6
4.3 Analýza znečištění životního prostředí pyrometalurgickými procesy.....	7
4.4 Uhlíkaté aerosoly.....	8
5. Využití Ramanova spektrometru pro analýzu strusek.....	9
5.1 Strusky	9
5.2 Spéciace Pb, Zn a Cd v látkách emitovaných hutnickým provozem.....	9
5.3 Louhovací test strusek v kyselém prostředí.....	10
5.4 Analýza železitých strusek v Zimbabwe.....	11
6. Diskuze.....	14
7. Závěr.....	15
8. Seznam literatury.....	16

1. Úvod

V této práci je uveden přehled několika publikací zabývajících se využitím Ramanovy spektrometrie v enviromentální oblasti se zaměřením na aerosoly a strusky pocházející z pyrometalurgických procesů. Pozornost je věnována aerosolům a struskám v kontextu s jejich ukládáním a depozicí a jejich vlivem na životní prostředí. Jedná se o praktický rozbor publikací, ve kterých se autoři zabývají chemismem těchto odpadních produktů vznikajících pyrometalurgickými procesy hutnění rud i analýzami minerálů a jejich vystupováním v daných materiálech.

Historicky nejvíce antropogenního polétavého prachu neželezných kovů bylo emitováno metalurgickými provozy a spalovacími motory. Například v atmosféře západní Evropy se již dnes olovo a zinek a další kovy nevyskytují ve zvýšených obsazích díky striktním emisním standardům, jež jsou stanovovány na základě analytických studií (Sze et al., 2000). V současnosti je ovšem stále v provozu zhruba 200 hutí v 37 zemích světa, které zpracovávají olovo a zinek. Tyto pyrometalurgické provozy stále emitují množství kovových polétavých částic (Van Alpen, 1999). Do ovzduší se tyto částice nedostávají pouze emisemi z komínů hutí, ale jsou také zachycovány větrem na skládkách rud, znečištěných půdách a úložistiích hutních strusek a odpadů (Young et al., 2002). Tyto PM (particular matter) částice mají vážný vliv na životní prostředí a zdraví obyvatel, neboť obsahují celou škálu toxických organických látek a těžkých kovů.

Informace o složení odpadních metalurgických materiálů nebo atmosférických částic anebo o jejich strukturních aspektech bývají s výhodou získávány pokročilými analytickými technikami – RTG difrakční mikroanalýzou, výzkumem elektronovým mikroanalýzátozem, transmisní elektronovou mikroskopií (TEM) i spektroskopickými metodami mezi něž patří také Ramanova spektrometrie.

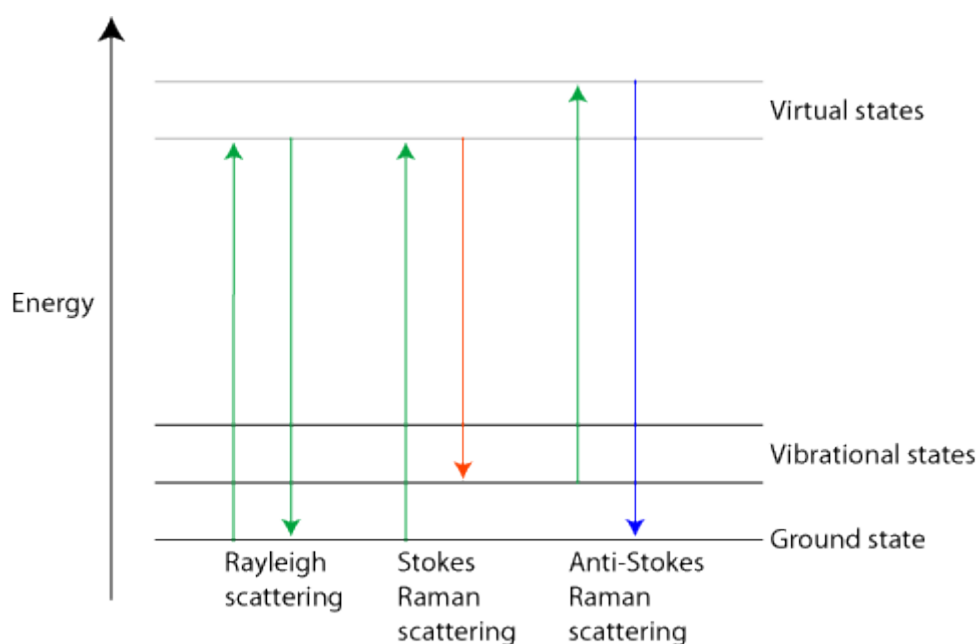
Ramanovu spektrometrii lze považovat za vhodnou analytickou metodu k identifikaci atmosférických částic a odpadních strusek i kvalitativní nebo i semikvantitativní strukturní analýze dalších materiálů významných pro životní prostředí.

2. Ramanova spektrometrie

2.1 Princip Ramanovy spektrometrie

Ramanova spektrometrie je moderní instrumentální analytická metoda využívající tzv. Ramanův rozptyl nebo také Ramanův jev nesoucí jméno po indickém fyzikovi Čandrašékharu Venkatau Ramanovi (Nobelova cena 1930). Profesor Raman společně se svým kolegou popsal v roce 1928 jev neelastického optického rozptylu, jež je fundamentem metody. Je to metoda vhodná k identifikaci látek a určování jejich složení a struktury. Využívá se při analýze pevných látek (krystalické i amorfni materiály, kovy, polovodiče, polymery atp.), kapalin (čisté látky, roztoky vodné i nevodné), plynů, dále též při analýze povrchů (např. sorbenty, elektrody, senzory) či při analýze biologických systémů (od biomolekul až po organismy). Své uplatnění Ramanova spektroskopie nachází od mineralogie a geochemie, přes chemický a farmaceutický průmysl až po biologii a lékařství (<http://www.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf> 17.07.2013).

Tato analýza pracuje s monochromatickým svazkem fotonů (laser), kterým je ozářen vzorek. Následně je emitováno rozptýlené záření, které se dále analyzuje. Dopadne-li foton na atom, dojde k jeho excitaci do vyšší energetické hladiny. Při sestupu atomu zpět do nižší energetické hladiny atom získanou energii vyzáří. Tato vyzářená energie se buď rovná a nebo nerovná dodané energii a podle toho se jedná o elastický nebo neelastický rozptyl. Větší část dopadajících fotonů je tedy rozptýlena se stejnou vlnovou délkou jako měl excitační laser, toto nazýváme Rayleighovo rozptyl. Malá část fotonů (cca 1 z 10milionů) je rozptýlena neelasticky a jejich vlnová délka je vůči excitačnímu laseru charakteristicky posunuta. Je-li energie vyzářených fotonů větší jedná se o tzv. Stokesův rozptyl, je-li energie těchto fotonů nižší, jedná se o anti-Stokesův rozptyl (Obr.1).



Obr.1 Rayleighův rozptyl, Stokesův rozptyl a Anti-Stokesův rozptyl
(<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/raman/printall.php>)

Tento Ramanův jev lze také vysvětlit jako zářivý dvoufotonový přechod mezi dvěma stacionárními vibračními stavy molekuly, jejichž energie jsou E_1 a E_2 , vyvolaný interakcí s fotonem dopadajícího záření o frekvenci $\nu_0 > |E_2 - E_1| / h$, kde h je Planckova konstanta, provázený vyzářením fotonu rozptýleného záření o frekvenci ν_R (Obr 2). Tento rozptylový efekt si lze zjednodušeně představit jako současnou absorpci fotonu budícího záření molekulou, kdy molekula přechází na virtuální energetickou hladinu, a emisi sekundárního fotonu, za splnění podmínky zachování energie:

$$h\nu_R = h\nu_0 \pm (E_2 - E_1)$$

Tento jev označujeme celkově jako Ramanův rozptyl a právě na jeho existenci je založena metoda Ramanovy spektrometrie.

3. Přenosné Ramanovy spektrometry

3.1 Využití přenosných Ramanových spektrometrů

Novým trendem v Ramanově spektrometrii jsou mobilní Ramanovy spektrometry, které mohou být využity k identifikaci látek in-situ. Jejich výhodou je nejen přenosnost, ale i schopnost pracovat v nestandardních nebo extrémních podmínkách. Tyto přístroje jsou schopny detekovat organické i anorganické látky a jejich největším výhodou je získání instantních informací v terénu. Další oblastí využití těchto přenosných spektrometrů je astrobiologie. Vesmírné agentury ESA a NASA plánují vybavit tímto detektorem další mise na Mars.

3.2 Druhy přenosných Ramanových spektrometrů

Přenosné přístroje, jsou vyvinuty pro práci v různých podmínkách. V práci Jehličky a kol. (2010a) jsou přenosné spektrometry rozčleněny do čtyř samostatných skupin. Jedním z přístrojů patřících do první skupiny, která obsahuje speciálně vyvinuté spektrometry pro vědecké účely, je Deep Ocean Raman In situ Spectrometer (DORISS). Přístroj byl vyvinut pro geochemické experimenty se schopností pracovat v hloubce až 3600 m a za teploty až 1.6 °C (Brewer a kol. 2004). Díky vysoké odolnosti stroje tak byl například naměřen bakteriální β -karoten nebo elementární síra na dně Hydrate Ridge v hloubce 800 m pod mořskou hladinou (White a kol., 2006). Druhá skupina zahrnuje dálkově řízené systémy a systémy schopné shromažďovat spektra ze vzdálenosti několika metrů. Ve třetí skupině jsou pak malé přístroje se sondou připojenou optickým kabelem, které fungují pouze s napájením na střídavý proud. Je zřejmé, že tato dvě omezení spolu s vahou mohou práci v terénu komplikovat. Poslední skupinou terénních přístrojů jsou lehké ruční přenosné spektrometry, které používají mobilní baterie. Přístroje tohoto typu byly používány k měřením, jejichž výsledky jsou publikovány dále v bakalářské práci. První použitelné přenosné Ramanovy spektrometry byly vyvinuty především pro rychlou identifikaci neznámých látek, jako jsou drogy nebo výbušniny, pro kriminalistické aplikace. Nároky na takové systémy byly především mobilita, rychlost a vlastní zdroj energie. V současnosti na trhu existuje několik přístrojů, které tyto podmínky více či méně splňují.

4. Využití Ramanovy spektrometrie k analýze aerosolů

4.1 Aerosoly a poletavý prach

Stále více klinických studií se zabývá účinkem respirovaných a inhalovaných částic poletavého prachu (PM) (Neukirch et al., 1998). Nejproblematičtější jsou částice menší než $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}). Jejich negativní dopad na zdraví se světšuje se zmenšující se velikostí. Největší nebezpečí znamenají částice menší než $2,5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$) (Monn et al., 1997), neboť tyto malé částice penetrují hluboko do plic a mohou způsobovat kardiovaskulární a karcinogenní onemocnění.

Vzhledem k tomuto nebezpečí je důležité disponovat citlivými a efektivními analytickými metodami detekce částic. Chemická speciace těchto částic je velice složitá a rutinně se vyžadují pouze analýzy hrubé, avšak je zde zřejmá i potřeba metod schopných stanovit přesné chemické a strukturní parametry aerosolu (S.K. Sze et al., 2000). K takovým analýzám je právě vzhledem ke své vysoké selektivitě vhodná Ramanova spektrometrie, která umožňuje velmi dobře identifikovat druh částic, charakter molekul a krystalů.

V atmosféře je běžně přítomno mnoho drobných částic přírodního nebo antropogenního původu, které se souborně nazývají polétavý prach (particulate matter). Tento polétavý prach, jež znečišťuje ovzduší, může mít zásadní vliv na zdravotní stav obyvatel. Částice mají různou velikost, tvar, původ a složení. Může se jednat o pevný materiál nebo i kapalně částice. Tyto částice se dělí do dvou základních skupin. PM_{10} - částice větší o velikosti od $2,5$ do $10\ \mu\text{m}$ a $\text{PM}_{2,5}$ - částice menší o velikosti do $2,5\ \mu\text{m}$.

PM_{10} je prach pocházející ze spalování, průmyslové výroby, zemědělství a dopravy. Dále jsou zde zahrnuty také plísňe, spóry a pyl. $\text{PM}_{2,5}$ jsou toxické organické složky a těžké kovy, které pocházejí ze spalování fosilních paliv v dopravě, hutnictví a metalurgii. Jejich množství se udává v mikrogramech na kubický metr.

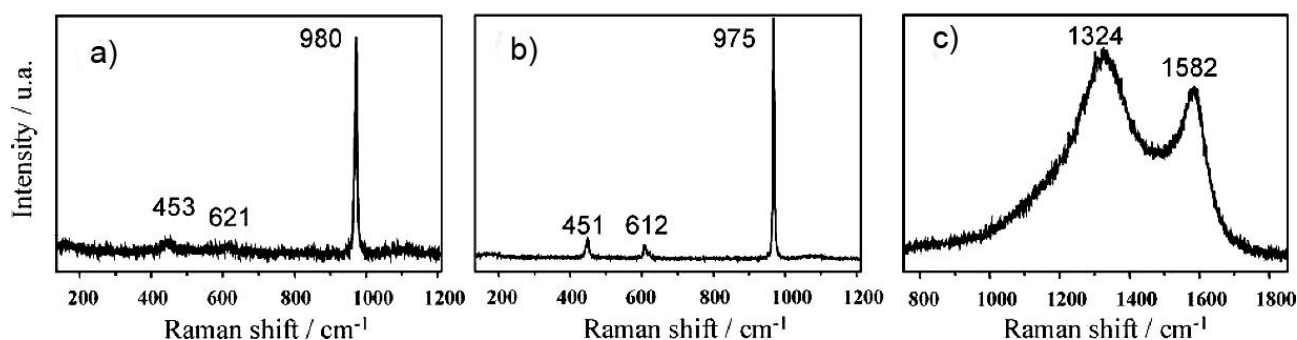
Z pyrometalurgických procesů bylo historicky emitováno velké množství poletavého prachu, jež obsahuje velké množství těžkých kovů a dalších toxických částic. Díky přesným kvantitativním a kvalitativním analytickým metodám byla stanovena jasná limitní pravidla emisních programů jednotlivých odvětví a dále bylo umožněno efektivně zdokonalovat technologie těchto provozů tak, aby jejich dopad na životní prostředí byl co nejpříjemnější.

4.2 Analýza znečištění urbanizované zóny provozem Pb/Zn hutě

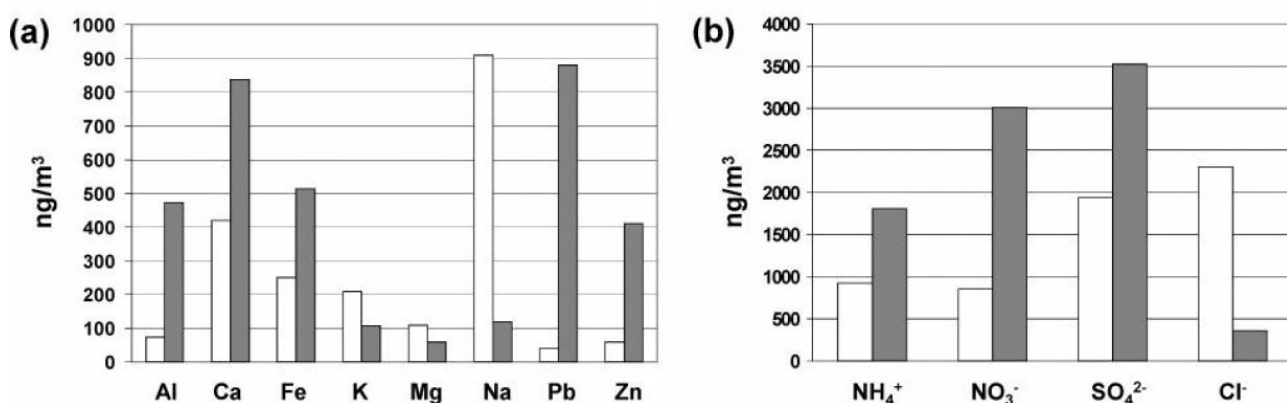
Bantonneau a kol. (2006) analyzovali Ramanovým spektrometrem vzorky aerosolů zachycených v urbanizované zóně, v jejíž blízkosti se nachází hutnický závod na zpracování rud olova a zinku. V rámci tohoto průzkumu byla prokázána vysoká účinnost kombinovaného využití počítačem řízeného Ramanovského mapování a techniky širokospektrálního - MCR (Multivariate Curve Resolution), Ramanovského zobrazení pro určení heterogenního chemického složení vzorků na úrovni velikosti částic poletavého prachu. Tyto částice byly pravděpodobně zachyceny v troposféře činností větru a mechanické disturbance povrchu znečištěných půd.

Nejčastěji se vyskytujícími částicemi ve frakcích 10 a $2,5\ \mu\text{m}$ byly agregáty NaCl , CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

CaMg(CO₃)₂, SiO₂, živec, jílové minerály, alfa Fe₂O₃, NaNO₃, a Ca(NO₃)₂·4H₂O. Částice uhlíku a (NH₄)₂SO₄ (Obr.2a) byly více zaznamenány v jemnější frakci. Vanul-li vítr směrem od hutnického závodu, bylo běžné ve vzorcích zaznamenat také Pb a Zn. Většina těchto částic vznikla agregací PbSO₄, PbO.PbSO₄ a ZnS, částic emitovaných hutí a hygroscopického minerálního prachu během transportu troposférou. Naopak jestliže vítr vanul směrem od města k huti obsahy Pb a Zn fází v PM₁₀ byly zanedbatelné (Obr.2b).



Obr. 2a) Ramanovská spektra: a) suchý (NH₄)₂SO₄, b) mokrý (NH₄)₂SO₄, c) uhlíkaté saze (Bantonneau et al. 2006).



Obr. 2b) Relativní obsah (ng.m⁻³) vybraných prvků (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Pb, Zn) a ve vodě rozpustných iontů (Cl⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻) získaných z celkové analýzy PM₁₀ zachycených filtry ve dvou urbanizovaných lokalitách (Bantonneau et al. 2006).

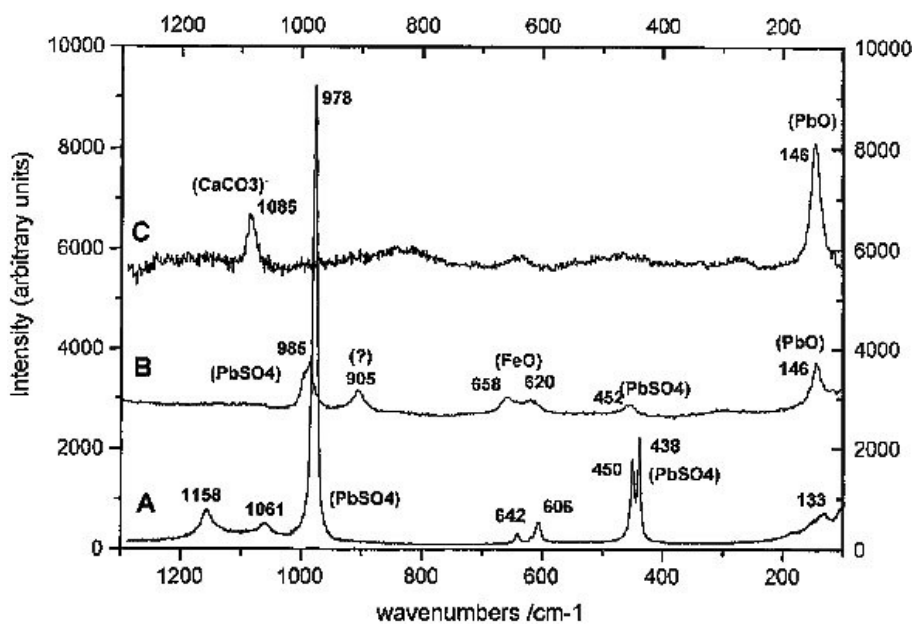
4.3 Analýza znečištění životního prostředí pyrometalurgickými procesy

Sobanska a kol. (1999) studovali působení dalších francouzských hutnických Pb/Zn provozů nacházejících se v oblasti Nord – Pas de Calais. Během několika dekád emitovaly tyto metalurgické závody zpracovávající neželezné kovy v severní Francii tuny prachu, který zatížil zdejší životní prostředí významnými obsahy Pb, Zn a Cd etc. Pyrometalurgický proces využívané technologie se skládal ze dvou hlavních částí: pražírny a pece s vodním pláštěm. Kouřovody odvádějící reziduální kouř a prach (Obr.3a) byly posléze osazeny speciálními filtry.

Vzorky analyzované Ramanovým mikrospektrometrem byly odebrány před těmito filtry a za nimi. Ramanovská detekce prokázala přítomnost malých heterogenních částic (menších než 5 mikrometrů) obsahujících látky jako alfa PbO, beta PbO, FeS₂, FeO, Fe₃O₄, alfa FeCO₃, CaSO₄·2H₂O, CaCO₃, CdS etc.

(Obr. 3b). Mezi homogenními částicemi spalin z pece byly detekovány: amorfni uhlík, beta-PbO, PbO.PbCl₂, FeO, CdS, CdSO₄. Speciace ve vzorcích odebraných před filtračním systémem je obdobná.

Informace o množství, velikosti a chemickém složení polétavého prachu je významným přínosem v evaluaci toxicity podobných procesů (Obr.3b).



Obr. 3a) Charakteristická ramanovská spektra zachycená při bodové analýze třech samostatných částic získaných v odkouření grilovací jednotky hutě (Sobanska et al., 1999).

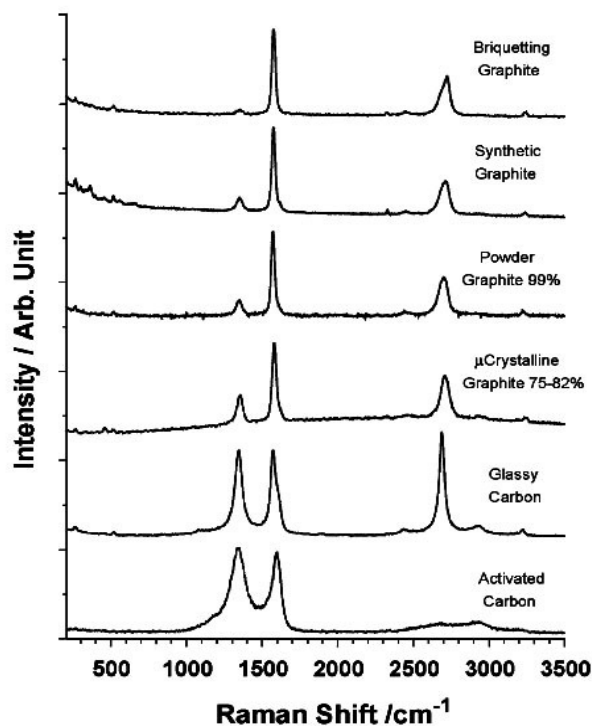
sample	description of particles	compound	band position (cm ⁻¹)	ref
Grill After Filter	black-grey	PbS	140/271/433/969	(22)
	black-grey	PbSO ₄	440/608/636/974/1153	(23)
	black-grey	4PbO·PbSO ₄	271/434/602/656/963/1058	(23)
	orange	FeO	623/661	(24)
	orange	Fe ₃ O ₄	224/535/656	(30)
	red-light	FeS ₂	345/378	(25)
	red	α-Fe ₂ O ₃	159/223/285/290/403	(26)
	white	FeCO ₃	298/730/1090	(27)
	white	CaCO ₃	280/713/1086	(27)
	white-grey	CaSO ₄ ·2H ₂ O	178/413/492/613/668/1006/1134	(28)
	black-diffuse	C	1353/1585	(29)
	red	α-PbO	148/345	(23)
	yellow	β-PbO	145/294	(23)
	white	CdS	301/597	(31)
	Furnace After Filter	black (5 μm)	ZnS	215/346/425/619
black-grey		PbS	135/297/428/970	(22)
black-grey		PbSO ₄	433/446/604/980	(23)
black-diffuse		PbO·PbSO ₄	301/342/373/974	(23)
black-diffuse		C	1338/1600	(29)
orange		FeO	611/658	(24)
yellow (10 μm)		β-PbO	145/295	(23)
black aggregate		CdS	301/601	(31)

Obr. 3b) Mikromolekulární analýza polétavého prachu (Sobanska et al. 1999).

4.4 Uhlíkaté aerosoly

Přítomnost aerosolů v atmosféře koreluje se statistikami zabývajícími se údaji o zdraví populace (Siegmann et al. 1999). Nejčastější škodlivou složkou těchto aerosolů jsou právě uhlíkaté částice (Hoek et al. 1997).

Vzhledem ke zvyšujícímu se množství klinických studií, které prokazují zhoršení zdravotního stavu populace díky znečištění atmosféry částicemi poletavého prachu (PM), sestavil Sze a kol. (2000) na základě známých Ramanovských spekter uhlíkatých částic jednoduchý empirický model, který reflektuje jejich mikrochemické a mikrofyzikální vlastnosti (Obr.4). Tento model uvádí informace o velikosti krystalů a morfologii grafitické komponenty a byl vyvinut pro potřeby snadnějšího určování jednotlivých složek uhlíkatých aerosolů. Informace o morfologii grafitických krystalů je odvozována z lišících se relativních velikostí a tvarů tří Ramanovských peaků uhlíku. Tyto odlišnosti jsou způsobeny různou velikostí a morfologií krystalických zrn nebo různorodým složením materiálu v němž jsou uloženy. Tvar a intenzita Ramanovských přechodových spekter jsou funkcí velikosti, morfologie a složení grafitických částic.



Obr. 4) Ramanova spektra série vzorků obsahujících různé množství krystalického grafitu (Sze et al. 2000)

5. Využití Ramanova spektrometru pro analýzu strusek

5.1 Strusky

Strusky jsou vedlejším produktem některých termických a spalovacích procesů. Strusky metalurgické vznikají při tavení a rafinaci kovů. Jsou také produktem spalovacích procesů při spalování pevných paliv a odpadů. Jsou to materiály tvořené převážně oxidy s příměsí sloučenin síry, fosforu a kovových částic. Běžnými komponentami strusek jsou oxid křemičitý, silikáty, oxid železitý a oxid vápenatý. Zejména ocelářské, slévárenské a strusky neželezných kovů obsahují sloučeniny kovů, které mohou být metalurgicky dále recyklovány. Např. některé slévárenské strusky obsahují až 60% železa které je možno magneticky separovat. Recyklování strusek tvoří významnou ekonomickou oblast hutní výroby. Strusky mohou obsahovat vodou rozpustné chemické sloučeniny. Například odsiřovací strusky obsahují CaS nebo sloučeniny těžkých kovů, které musí být deponovány na zvláště k tomuto účelu určených vodotěsných skládkách.

Vzhledem k tomu, že strusky byly dříve považovány za inertní materiál, nakládání s nimi nepodléhalo žádným standartům a kontrolám. Také technologie byly nedokonalé a proto mohou být obsahy kovů historických strusek mnohonásobně vyšší než v současnosti. V některých případech jsou obsahy látek tak vysoké, že lze dokonce uvažovat o jejich další recyklaci. Existuje mnoho lokalit, kde byly tyto materiály deponovány bez jakéhokoliv zajištění a mohou tak ohrožovat své okolí obsahy nebezpečných látek, neboť speciálně strusky, jež vznikly nedokonalými verzemi zastaralých nebo dokonce historických technologií vznikaly v neefektivních provozech a obsahují mnoho nebezpečných látek.

5.2 Speciace Pb, Zn a Cd v látkách emitovaných hutnickým provozem

Sledovaný hutnický provoz v oblasti Noyelles-Godault v severní Francii byl aktivní od konce 19. století až do ukončení provozu v roce 2003. Byla zde zpracovávána polymetalická ruda olova a zinku a dále zde bylo recyklováno olovo z autobaterií. V těsné blízkosti provozu se nachází skládka strusek obsahující minimálně 4Mt hutnického odpadu o vysokém obsahu těžkých kovů. Tyto strusky jsou vzhledem k dlouhodobé atmosférické depozici značně zvětrávány a jejich degradace vážně ohrožuje životní prostředí generováním polétavých částic.

Znečišťování životního prostředí emisemi SO₂ a prachu obsahujícího těžké kovy zde probíhalo po více než století. Nejvíce znečištěné prostředí tak bylo stanoveno na oblast do tří kilometrů od závodu. Obsahy neželezných kovů v nechráněných půdách byly stanoveny v těchto intervalech: 4000 – 200mg/kg Pb, 2000 – 250 mg/kg Zn a 40 – 2 mg/kg Cd (Steckerman et al. 2002).

Bantonneau a kol. (2004) využili schopnosti Ramanova spektrometru rozlišit jednotlivé částice o velikosti až 1μm. Analýza Ramanovým spektrometrem určila speciaci Pb, Zn a Cd v látkách emitovaných emisemi z pecí na PbSO₄, PbSO₄.PbO, PbSO₄.4PbO, elementární Pb, ZnS, ZnO a CdS. Analýza PM₁₀ fází vznikajících v prachu pocházejícím ze zvětralého struskoviště prokázala přítomnost PbCO₃, Pb-(OH)₂.2PbCO₃, PbSO₄.PbO, ZnS. V povrchových půdách pak byly Ramanovskou spektrometrií prokázány PM₁₀ částice

Pb₅(PO₄)₃Cl, ZnFe₂O₄ a dále dvojmocné Pb a Zn a trojmocné Fe oxidy asociované s jíly (Obr.5a,b)

Obr. 5a) Speciace odvozená Ramanovskou mikrospektrometrií ze vzorku PM10 emitovaného hutí olova a hutí olova a zinku (Bantonneau et al. 2004).

lead grilling (LG)	lead furnace (LF)	zinc/lead grilling (ZG)	zinc/lead recycling (ZR)	zinc/lead furnace (ZF)
PbSO ₄ (anglesite) PbSO ₄ ·PbO PbSO ₄ ·4PbO α,β-PbO	PbSO ₄ ·PbO PbSO ₄ ·4PbO β-PbO	PbSO ₄ PbSO ₄ ·PbO, PbSO ₄ ·4PbO β-PbO coke α-Fe ₂ O ₃ , FeS ₂ CaSO ₄ ·2H ₂ O S ₈ (sulfur) TiO ₂ (anatase)	PbSO ₄ PbSO ₄ ·PbO α, β-PbO coke α-Fe ₂ O ₃ , FeS ₂ CaSO ₄ ·2H ₂ O S ₈ TiO ₂	PbSO ₄ ·PbO α, β-PbO coke Fe ₃ O ₄ (magnetite)
CaSO ₄ ·2H ₂ O (gypsum)				
ZnS (sphalerite) ZnS (wurtzite)	ZnS ZnS	ZnS ZnS	ZnS ZnSO ₄	ZnS ZnSO ₄ ZnO

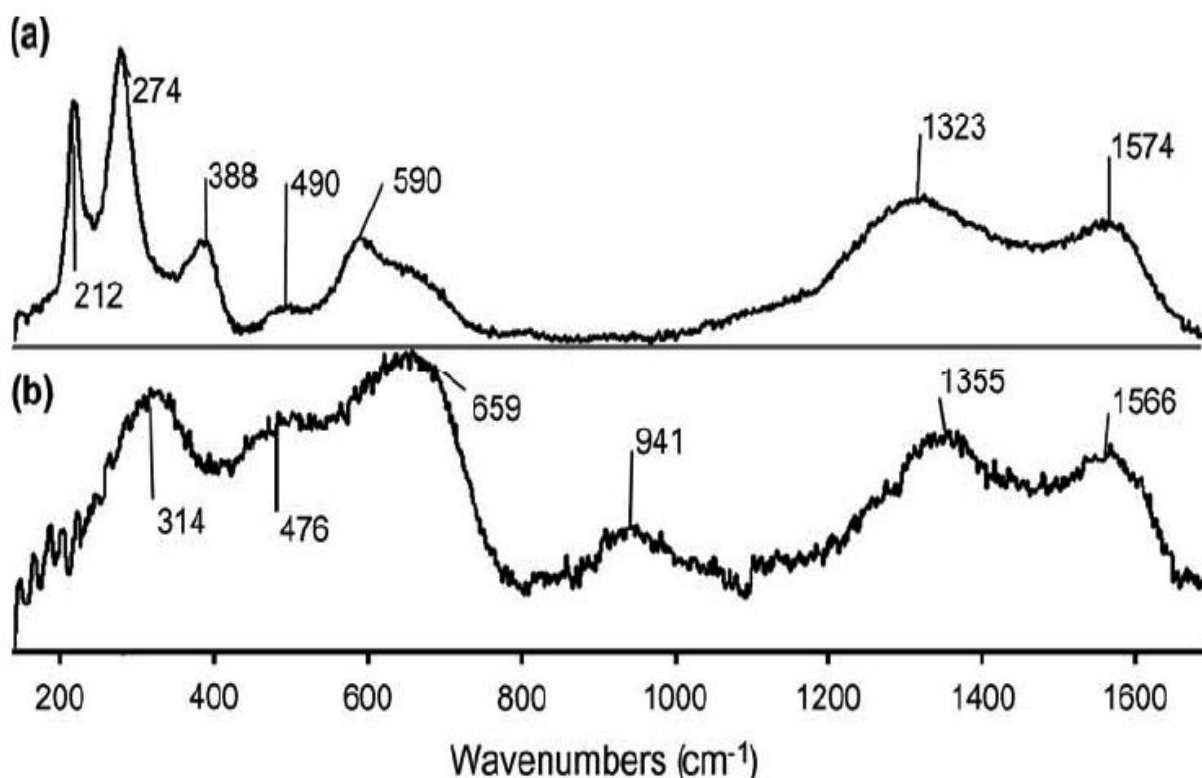
Obr. 5b) Speciace odvozená Ramanovskou mikrospektrometrií ze vzorku PM10 pocházejícího z pūd, recyklovaných vedlejších produktů a dopadních strusek (Bantonneau et al. 2004).

lead ores (O1)	zinc ores (O2)	mixed ores (O3)	recycled byproducts (R)	waste slag (WS)
PbSO ₄ (anglesite) PbSO ₄ ·PbO	PbSO ₄ PbSO ₄ ·PbO	PbSO ₄ , PbSO ₄ ·PbO	PbSO ₄ , PbSO ₄ ·PbO	PbSO ₄ ·PbO PbCO ₃ (cerussite) Pb(OH) ₂ ·2PbCO ₃ (hydrocerussite)
FeS ₂ (pyrite)	FeS ₂	FeS ₂	α-Fe ₂ O ₃ (hematite)	α-Fe ₂ O ₃ α-FeOOH (goethite) γ-FeOOH (lepidocrocite) Fe(OH) ₃ ·nH ₂ O (ferrihydrite) CaCO ₃ (calcite)
ZnS (sphalerite) ZnS (wurtzite)	ZnS ZnS	ZnS ZnS	CaSO ₄ ·2H ₂ O (gypsum) ZnS (sphalerite) ZnS (wurtzite)	ZnS

5.3 Louhovací test strusek v kyselém prostředí

Ettler a kol. (2004) provedli v rámci studie uvolňování nejen kovových částic a kontaminantů během zvětrávacích procesů strusek a metalurgických odpadů modelovou analýzu vhodnosti ukládání těchto odpadů na běžných venkovních skládkách. Jednou z možných metod rekultivace skládek je zakrytí zeminou, která je osázena vegetací (Sobanska et al. 2000). V takto vytvořeném prostředí lze ovšem předpokládat vysoký stupeň tvorby kyselých roztoků, které mohou urychlit zvětrávací procesy (Valsami-Jones et al. 2000). Následné uvolňování anorganických kontaminantů z alterované strusky může mít za následek znečištění pūd a podzemních vod v okolí skládky. Důvodem těchto studií tedy bylo stanovit reaktivitu Pb a Zn v kyselých roztocích různé síly. Tato studie má být dalším krokem k porozumění zvětrávacím procesům strusek v pūdním prostředí a také k nalezení efektivního způsobu omezení zvětrávacích mechanismů, díky kterým se tyto kontaminanty dostávají do životního prostředí.

Struska z metalurgického hutního provozu olova byla loužena po dobu třiceti dnů kyselém roztoku. Účelem experimentu bylo upřesnit kinetiku uvolňování Pb, Cu, Zn a As. Na vzorcích byly posléze objeveny známky silné degradace materiálu, a byly zde detekovány i některé nově tvořené minerály. Například CaCO_3 a amorfní organo-minerální matrix tvořený železitými hydratovanými oxidy a amorfní SiO_2 . Kovové prvky Pb, Zn, Cu a arsen se následně vážaly na novotvořené produkty (adsorbce na oxidy) nebo byly zachyceny strukturami calcitu (Mn, Zn) (Obr.6). V práci jsou také uvedeny dva příklady Ramanovských spekter získaných na alterovaných struskových materiálech. Komplexní oxidy-hydroxidy Fe se projevují pásy při 212, 274 cca 390 cm^{-1} . Nekrystalické uhlíkaté součásti jsou doloženy přítomností širokých Ramanovských pasů v oblasti 1323 -1355 a cca 1570 cm^{-1} .



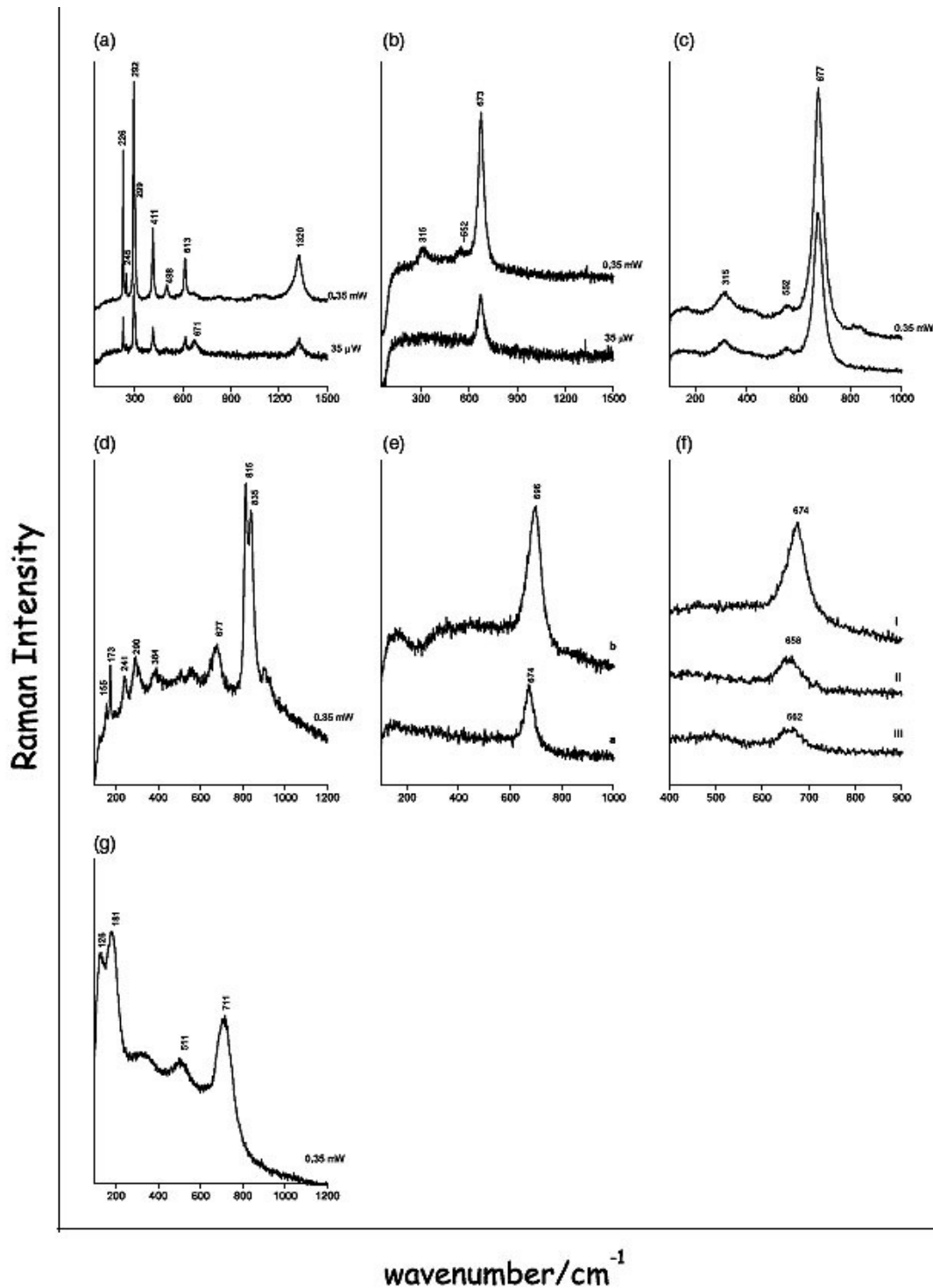
Obr. 6) Ramanovská spektra dvou nově vytvořených fází Fe III oxidů (V.Ettler et al., 2004)

5.4 Analýza železitých strusek v Zimbabwe

Na lokalitě v severní Zimbabwe byly Ramanovým spektrometrem studovány vzorky železitých strusek (Muralha et al., 2011). Identifikované fáze reflektují nejen chemické složení strusek, ale také podávají informace zásadní pro interpretaci a rekonstrukci historických metalurgických procesů. Volné oxidy železa jako hematit, magnetit a wustit jsou důležitým indikátorem redoxních podmínek v peci během chladnutí.

Pomalou chladnoucí strusky obsahují širokou škálu minerálů, které během tohoto procesu krystalizují (Obr.7). Toto chladnutí není vždy dostatečně pomalé, aby nastalo ekvilibrium mezi minerálními fázemi a proto se zde většinou vyskytuje celá řada nestechiometrických forem, v tomto případě magnetitu Fe_3O_4 a

wustitu FeO. Lze zde tedy předpokládat celou řadu více oxidovaných nebo naopak redukovaných fází, které tvoří pevných roztok magnetit/wustit s mocnostvými jinými než Fe^{2+} a Fe^{3+} . Problémem je ovšem post-procesní alterace, při které probíhá rapidní oxidace po přemístění tekuté strusky z pece, a dále pomalá oxidace během dlouhého období, kdy byla struska pohřbena na skládce. V rámci rekonstrukce samotného metalurgického procesu i dalších post-procesních dějů je proto velice důležité přesně kvantifikovat různé oxidační stavy železa, které se nalézají ve struskách. Předchozí studie magnetit-hematitových zrn, jež se utvořily během vysoce oxidačních procesů rafinace kovů, prokázaly systematický posun specifického Ramanovského peaku, což pravděpodobně reflektuje postupné změny oxidačního stavu železa v těchto dvou fázích. (J. Van der Weerd et al., 2004). Ramanova spektrometrie je tedy pro detailní studium těchto oxi/redoxních podmínek velice vhodná.



Obr. 7) a) Ramanovo spektrum hematitu (tenké lamelové krystaly) b) spektrum magnetitu (narůžovělý, trochu tmavší krystaly) c) spektrum magnetitu (bílé, oválné krystaly) d) spektrum fayalitu (tmaší, šedé krystaly) e) spektrum krystalů s různou kompozicí I. Okraj, II, jádro sledované zony. f) spektrum I. Bílých krystalů ve fayalitovém matrixu II. Oválných bílých krystalů ve fayalitovém matrixu, III. Bílých krystalů v tmavém sklovitém matrixu. g) spektrum větších středně šedých krystalů (Muralha et al., 2011).

6. Diskuze

V environmentální oblasti lze najít řadu zajímavých objektů vhodných pro studium Ramanovou spektrometrií. Výhody této metody v tomto případě umožňují získání spektroskopických ev. strukturních informací o částicích velmi malých – na mikrometrické úrovni, které mohou být atmosférického původu anebo součástí inkluzí existujících v různých typech metalurgických odpadů. Podobně jako při studiu minerálů – přírodních fází – lze využít další výhody možnosti snadného pozorování pomocí optického mikroskopu a následné získání spektroskopické informace z objektů, na něž je zaměřen laser.

Ramanova spektrometrie je vhodnou metodou k identifikaci látek a ke kvalitativní a kvantitativní strukturní analýze. Výhodou této metody je její nedestruktivita. Během této analýzy nedochází k chemickým změnám a nedochází ani k tepelnému poškození vzorku. Další z nesporných výhod při použití mobilního Ramanova spektrometru je rychlost, kterou je tento přístroj schopen detekovat požadované vlastnosti materiálů in-situ a to i v extrémních podmínkách. Lze tedy přepokládat, že v nastávajícím období bude tato technologie stále více využívána jako jedna z hlavních analytických metod a díky přednostem mobilního Ramanova spektrometru a jeho analytickým schopnostem, které se budou dále zdokonalovat, se Ramanova spektrometrie stane jednou z nejvyužívanějších analytických metod.

7. Závěr

Ramanův spektrometr umožňuje detekci organických a anorganických látek v aerosolech a struskách. V ideálních situacích umožňuje určit také oxidační stupeň prvků v rámci kovových či skelných částic. Tato metoda je vhodným analytickým nástrojem pro studium aerosolů a strusek pocházejících z pyrometalurgických procesů.

Vývoj analytické techniky umožňuje v případě aplikace Ramanovy mikrospektrometrie v poslední době další posun, získávání dvourozměrných map či trojrozměrných diagramů distribuce fází či složek složitých systémů. Jiným trendem je širší využívání lehkých přenosných přístrojů in situ.

Dle této studie je Ramanova spektrometrie vhodná pro analýzy heterogenních aerosolů a strusek z metalurgických procesů hutnění rud, neboť s vysokou přesností stanovuje kvantitativní a kvalitativní složení vzorku.

Literatura:

Bantonneau Y., Bremard C., Gengembre L., Laureyns J., Le Maguer A., Le Maguer D., Perdrix E., Sobanska S., 2004. Speciation of PM₁₀ sources of airborne nonferrous metals within the 3km zone of lead/zinc smelters. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5281-5289.

Banntoneau Y., Sobanska S., Laureyns J., Bremard C., 2006. Confocal microprobe Raman imaging of urban tropospheric aerosol particles. In: *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1300-1306.

Brewer P.G., Malby J.D., Pasteris S.N., White E., Peltzer T., Wopenka B., Freeman J., Brown M.O., 2004. Development of a laser Raman spectrometer for deep-ocean science. *Deep Sea Res.*, 51, 739-753.

Ettler V., Komárková M., Jehlička J., Coufal P., Hradil D., Machovič V., Delorme F., 2004. Leaching of lead metallurgical slag in citric solutions-implications for disposal and weathering in soil environments. *Chemosphere*, 57, 567-577.

Hoek G., Schwartz J.D., Groot B., Eilers P., 1999. Effects of ambient particulate matter and ozone on daily mortality in Rotterdam The Netherlands. In: *Archives of environmental Health*, 52, 455-463.

Jehlička J., Culka A., Edwards H.G.M., 2010a. Raman spectra of nitrogen-containing organic compounds obtained in high altitude sites using a portable spectrometer: Possible application for remote robotic Titan studies. *Planetary and Space Science* vol. 58, Issue 5, 875-881.

Muralha V.S.F., Rehren T., Clark R.J.H., 2011. Characterization of an iron smelting slag from Zimbabwe by Raman microscopy and electron beam analysis. In: *Journal of Raman Spectroscopy*, 42, 2077-2084.

Monn Ch., Fuchs A., Hogger D., Junker M., Kogelschatz D., Roth N., Wnner H.U., 1997. Particulate matter less than 10 micrometers (PM₁₀) and fine particles less than 2,5 micrometers (PM_{2,5}): relationships between indoor and outdoor personal concentrations. In: *Science of the Total environment* vol. 208, Issue 1-2, 15-21.

Siegmann K., Scherrer L., Siegmann H.C., 1999. Physical and chemical properties of airborne nanoscale particles and how to measure the impact on human health. In: *Theochem-Journal of Molecular Structure* 458, 191-201.

Sobanska S., Ricq N., Laboudigue A., Builermo R., Brémard C., Laureyns J., Merlin J.C. Wignacourt J.P. 1999. Microchemical Investigations of dust emitted by lead smelter. In: *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1334-1339.

Sobanska S., Ledésert B., Deneele D., Laboudigue A., 2000. Alteration in soils of slag particles resulting from lead smelting. *C.R. Acad. Sci. Paris II* 331, 271-278.

Sterckeman T., Douay F., Proix N., Fourier H., Perdrix E., 2002. Assessment of the contamination of cultivated soils by eighteen trace elements around smelters in the North of France. In: *Water, Air, Soil Pollut.*, 135, 173-194.

Valsami-Jones E., McEldowney S., 2000. Mineral dissolution by heterotrophic bacteria: principles and

methodologies. In: *Environmental Mineralogy, Mineralogical Society Series 9, Mineralogical Society, London, pp. 27-55.*

Van der Weerd J., Rehren T., Firth S., Clark R..J.H., 2004. Identification of iron oxide impurities in earliest industrial-scale processed platinum. *Mater. Charact.*, 53-63.

Van Alpen M. 1999. Atmospheric heavy metal deposition plumes adjacent to a primary lead-zinc smelter In: *Sci. Total Environ.*, 236, 119-134.

Young T.M., Heerman D.A, Sirin G, Ashbaugh L.L., 2002. Effect of soil chemical and physical properties on sorption and desorption behavior of lead in different soils of India. In: *Environ. Sci. Technol*, 36, 2484-2490.

White S.N., Dunk R.M., Brewer P.G., Peltzer E.T., Freeman J.J., 2006. In situ Raman analyses of deep-sea hydrothermal and cold seep systems (Gorda Ridge and Hydrate Ridge). In: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, Vol. 7, Issue 5, 456-462.

Internetové zdroje:

<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/raman/printall.php>

<http://www.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>

