

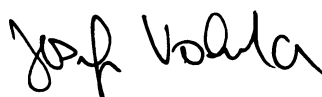
BP 23

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Stanovení izotopických poměrů Pb v dřevní biomase pomocí LA ICP MS

Bakalářská práce

Josef Valenta



Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.

Praha 2006

Seznam použitých zkratk

AAS – Atomová absorpční spektrometrie
AEAT – Databáze kvality ovzduší
CC – Kolizní cela
CO – Oxid uhelnatý
CO₂ – Oxid uhličitý
DD – Destilovaná deionizovaná
ETV – Elektrotermální vaporizace
AAS – Atomová absorpční spektrometrie
GF AAS – Atomová absorpční spektrometrie s grafitovou píčkou
ICP OES – Optická emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou
ICP MS – Hmotnostní spektrometr s indukčně vázanou plazmou
ICP SFMS – Hmotnostní spektrometr s dvojitou fokusací a s indukčně vázanou plazmou
ISAS - Institut pro spektrometrii a aplikovanou spektroskopii
MC - Multikolektró
MDS – Mineralizační digestační systém
NAA – Neutronová aktivační analýza
Nd:YAG – Neodym-Yttrium-Aluminium-Granát
LA – Laserová ablace
LA ICP MS – Hmotnostní spektrometr s indukčně vázanou plazmou a laserovou ablací
LA ICP QMS - Hmotnostní spektrometr s kvadrupólem a indukčně vázanou plazmou a s LA
OES – Optická emisní spektrometrie
PIXE – Protony indukovaná rentgenová emise
Pa – Pascal
Pb – Olovo
SO₂ - Oxid siřičitý
Th – Thorium
TIMS – Hmotnostní spektrometrie s termální indukci
U – Uran
XRF – Rentgenová fluorescence

Obsah:

Úvod	1
Část 1 Základní princip instrumentace.....	3
1.1 Hmotnostní spektrometr s indukčně vázanou plazmou.....	3
1.2 Laserová ablace (LA).....	4
1.3 Laserový systém.....	5
1.3.1 Lasery.....	5
1.3.2 Abláčnická cela.....	5
Část 2 Olovo.....	6
2.1 Přírodní zdroje olova.....	6
2.2 Antropogenní zdroje.....	6
2.3 Pb variace v poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	7
Část 3 Izotopy Pb v dřevní biomase.....	8
Část 4 Výběr přírodnin a jejich výzkum.....	9
4.1 Kůrové kapsy.....	9
4.2 Porovnání izotopických poměrů Pb mezi kůrovou kapsou a letokruhy.....	14
4.3 Měření za použití ICP MS.....	16
4.4 Měření za použití LA ICP MS.....	16
4.5 Srovnání $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v kůrových kapsách a letokruhách.....	19
Část 5 Srovnání ICP MS a LA ICP MS	22
5.1 ICP MS a LA ICP MS při optimalizaci přístrojových parametrů.....	23
5.2 Obecná příprava vzorku pro LA.....	23
5.3 Analýza s laserovým systémem.....	23
5.4 Reprodukovatelnost analýzy.....	26
5.5 Příprava vzorku – mineralizace dřevní hmoty.....	27
5.6 Kalibrace v LA ICP MS.....	28
Část 6 Současný vývoj.....	30
6.1 Lasery.....	30
6.2 Jednotlivé typy ICP MS.....	31
Část 7 Ekonomické hledisko.....	32
Závěr.....	33

Poděkování

Chtěl bych poděkovat mému školiteli; doc. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc. za věnovaný čas při konzultacích a rady pro tuto bakalářskou práci.

Úvod

Tato práce se zabývá stanovením Pb izotopického složení dřevních letokruhů, kůrových kapes a analytickou technikou, kterou můžeme toto složení stanovit. Jako vhodná technika v dendrochemických studiích se nabízí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou popř. s laserovou ablací (LA), elektrotermální vaporizací (ETV) a s jinými přídatnými zařízeními. V této studii je pohled na dvě techniky a to ICP MS a LA ICP MS a na jejich základní princip instrumentace jenž tvoří *první část* této práce. V *druhé části* práce je pohled na olovo a jeho zdroje (přírodní, antropogenní) na což navazuje *třetí část* vysvětlující otázku, proč provádíme výzkum právě v dřevní biomase a následná *čtvrtá část* uvádí přírodniny možné k měření a jejich cestu od odběru k výsledkům prováděnou odborníky na dendrochemický výzkum, jimiž jsou Satake, Bellis, Watmough, McLeod a jiní. V *páté části* je vzájemné srovnání ICP MS a LA ICP MS. V pozdější *šesté části* je stručný pohled na současný vývoj této techniky a v poslední *části sedmé* je znázorněna ekonomická situace spektrálních technik ve srovnání s ICP hmotnostním spektrometrem jenž představuje novou analytickou techniku, jelikož uplynula zhruba dvě desetiletí od jejich prvního uvedení na trh. Přesněji řečeno, uplynulo 25 let od konstrukce prvních hmotnostních spektrometrů tohoto typu a 15 let od jejich proniknutí na trh. Přístroj vznikl původně pro potřebu geologických, oceánologických a ekologických laboratoří. Jeho využití však brzy nalézají průmysl, medicína, armáda, policie ale i akademická pracoviště všeho druhu. V současnosti přístroje dodává řada firem (Perkin Elmer, Varian) (Mihaljevič et al., 2004). Hmotnostní spektrometrie vhodným způsobem doplňuje ostatní spektrální techniky zejména atomovou absorpční spektrometrií (AAS), optickou emisní spektrometrií (OES), rentgenovou fluorescencí (XRF) a jaderné metody (Durrant a Ward., 2005).

Základní hmotnostní spektrometr s indukčně vázanou plazmou (ICP MS) se využívá pro roztokovou nebulizaci, což je základní metoda pro prvkovou analýzu. Přístroje jsou dále doplňovány četnými přídatnými zařízeními usnadňujícími a urychlujícími vlastní měření, umožňujícími měření vzorků v pevném stavu, či vzorků s vysokým obsahem solí bez předchozí složité úpravy (Mihaljevič et al., 2004). Mezi takové přístroje patří právě hmotnostní spektrometr s indukčně vázanou plazmou a laserovou ablací (LA ICP MS), jehož použití pro stanovení jak hlavních, vedlejších a stopových prvků tak i pro izotopické měření nabízí vysoce kvalitní technologii pro vlastní analýzu.

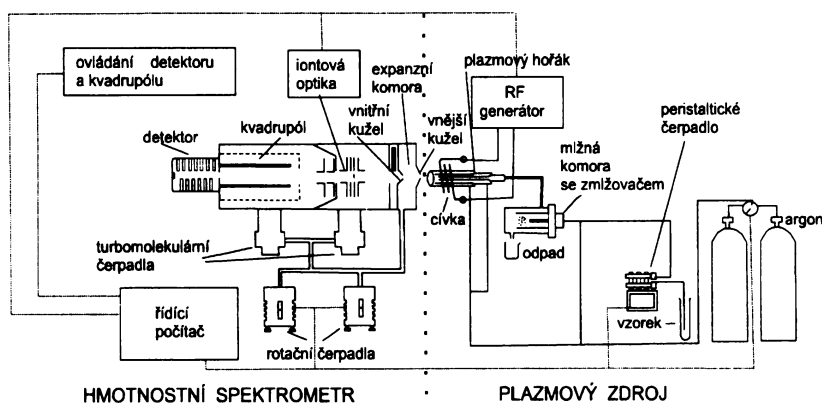
Výhody LA ICP MS tedy zahrnují přímou analýzu pevných látek, čímž odpadá chemické rozpouštění, které je potřebné v roztokovém uspořádání ICP MS a čímž se zmenšuje riziko kontaminace. Dalším kladem je potřeba pouze malého množství analyzovaného vzorku a stanovení prostorové distribuce analyzované látky (Mokgalaka a Gardea-Torresday., 2006).

Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (případně i s laserovou ablací) se tedy stal nepostradatelným zařízením pro řadu laboratoří, které provádějí anorganickou prvkovou analýzu. Pro ty, kteří se vybavily tímto zařízením, může značná produktivita a výkon přístroje způsobit milé překvapení. Opak může nastat vzhledem k vysokým nákladům, které jsou nezbytné na chod, dokonalé zvládnutí a údržbu vlastního přístroje (Mihaljevič et al., 2004).

Část 1. Základní princip instrumentace

1.1. Hmotnostní spektrometr s indukčně vázanou plazmou (ICP MS)

ICP MS je analytická spektrální technika kombinující ICP (Inductively Coupled Plasma – indukčně vázané plazma) jako zdroj kladně nabitých částic (např. Na^+ , Pb^+) a hmotnostní spektrometrii (MS – Mass Spektrometry), která tyto částice detekuje. Vznik přístroje byl podmíněn vyřešením problému spojení obou hlavních částí, tj. umožnit pohyb nabitých iontů z prostředí atmosférického tlaku (ve kterém se nachází plazmový hořák) do prostředí s vysokým vakuem (ve kterém je umístěn detektor iontů). Takovéto spojení umožňuje konstrukce přístroje, která je znázorněna na obr. 1. Základní součástí přístroje tvoří plazmový zdroj, spojení neboli přechodnou část tvoří tzv. expanzní komora. Vlastní hmotnostní spektrometr je tvořen iontovou optikou, kvadrupólem a detektorem. Všechny tyto součásti, včetně expanzní komory, jsou výkonnými čerpadly zbavovány vzduchu, aby byl umožněn pohyb vznikajících iontů z plazmy do analyzátoru a zároveň aby částice vzduchy nerušily vlastní stanovení. Tlak v prostoru kvadrupólu dosahuje až 10^{-5} Pa.



Obr. 1. Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (Mihaljevič et al., 2004)

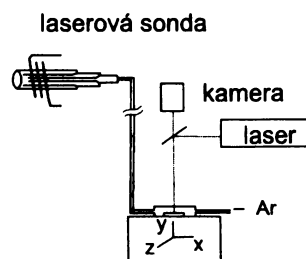
Popisovaná spektrometrie je rychlá, víceprvková a umožňuje rovněž izotopovou analýzu. Přístroj je během několika málo sekund schopný změřit koncentrace široké škály prvků, která je dána počtem prvků v kalibračním roztoku. Kalibrační roztoky jsou připravovány zejména s ohledem na stálost jednotlivých prvků, minimalizaci interferenčních jevů a minimalizaci paměťového efektu (tj. schopnosti měřit signál, i když přestal být vstříkovan analyzovaný vzorek). Výjimečný paměťový efekt vytvářejí zejména bor, jod, rtuť a cín, ale i řada

dalších prvků, které dlouhou dobu ulpívají na stěnách hadiček, hořáku případně děliče tlaku. Pro analýzu obecně platí, že těžké ionty (které díky větší hmotnosti snáze prolétnou až k detektoru) se analyzují lépe než ionty lehké.

Mezi důležitá omezení náleží vlastnosti analyzovaného vzorku. Ten nesmí obsahovat velké koncentrace kyselin (způsobují korozi vnějšího děliče tlaku), nebo velká množství solí (celkové množství tuhých látek musí být nižší než cca 1 g.l⁻¹). Vysoké koncentrace solí způsobují zanesení otvoru ve vnějším děliči tlaku, a tím změnu parametrů měření. Podobně existuje omezení v množství organických sloučenin v roztocích, které mohou způsobit ukládání uhlíkatých částic na vnějším děliči tlaku a následnou změnu signálu. Při měření velmi nízkých koncentrací je třeba neustále sledovat koncentrace analytu ve slepém pokusu (Mihaljevič et al., 2004).

1.2. Laserová ablace (LA)

Toto přídatné zařízení, které je vyobrazeno na obr 2. jenž vykonává laserovou ablaci, má v analytické chemii v posledních letech vzrůstající užití. Základem zařízení je pulsní intenzivní laserový zdroj jehož paprsek je fokusován na povrch materiálu. Interakcí laserového paprsku se vzorkem dojde k vaporizaci tohoto pevného vzorku okamžitě na aerosol, který je následně analyzován v detekčním systému ICP MS.



Obr. 2. Laserová sonda jako přídatné zařízení k ICP MS (Mihaljevič et al., 2004)

Ve srovnání s tradičními rozpouštěcími technikami, laserová ablace má mnoho výhod. Mnoho analytických postupů zahrnuje mineralizaci vzorku v roztocích kyselin. U tohoto postupu je větší možnost vystavení vzorku pro něho nebezpečným materiálům a existuje zde riziko představující kontaminaci nebo ztrátu těžkých složek během přípravy vzorku. Některé pevné fáze se obtížně rozpouštějí. V laserové ablaci každý typ pevného vzorku může být abladován pro analýzu. V této technice nejsou žádné požadavky na velikost a přípravu vzorku. Chemické analýze užívající laserovou ablaci stačí menší množství vzorku (< mikrogramy) než je požadováno v roztokové nebulizaci (miligramy). V závislosti na analytickém měřicím systému pikogramové až fentogramové množství vzorku

může stačit pro laserovou ablační analýzu. Navíc, zaostřený paprsek umožní prostorovou charakteristiku nehomogenit v pevných vzorcích, s typickým mikronovým rozlišením jak v rámci bočních tak i hloubkových podmínek.

Protože během analýzy pomocí LA ICP MS může docházet k fluktuaci množství abladovaného materiálu, má signál v tomto uspořádání větší rozptyl a metoda poskytuje vyšší detekční limity než uspořádání roztokové. Fluktuace signálu se eliminuje použitím vhodného interního standardu a sledováním signálu během ablace v čase.

1.3. Laserový systém

Typický laserový systém se skládá z laseru, ablační cely a detekčního systému. Impulsní lasery jsou nejčastěji používány k produkci souvislého světla, kterého se pak používá pro ablaci. Vzorky jsou obvykle umístěny na mechanicky nastavitelné ablační plošině. Detekčním systémem je pak ICP hmotnostní spektrometrie. Argon nebo jiné inertní plyny nesou abladovaný vzorek do ICP.

1.3.1. Lasery

Pro tento úkol se používají různé typy laserů jako např: Nd:YAG ($\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) či excimer. O jejich konkrétním použití je psáno v kapitole číslo 6.1. současný vývoj laserů.

1.3.2. Ablací cely

Vzorek je umístěn uvnitř ablační cely, která má křemenné okénko. Cely bývá uložena na posuvné ploše řízené pomocí počítače, což umožňuje pohyb vzorku v X, Y a Z směru. Posunutí v řádu mikronů je dosahováno bez potíží. V závislosti na časovém nastavení mezi jednotlivými laserovými pulsy a platformním pohybem, jsou možné různé úkoly, mezi něž patří hloubkové profilování, prostorové profilování, povrchové a objemové analýzy. Pro snadné pozorování celého objektu bývá zařízení doplněno vhodným mikroskopem případně kamerou a obrazovkou (Russo et al.,2001).

Část 2. Olovo

Tato rešerše zveřejňuje užití hmotnostního spektrometru s indukčně vázanou plazmou (popř. s LA) při určování izotopických poměrů olova v dřevní biomase.

A právě olovo je pravděpodobně nejrozsáhleji studovaný kontaminant, kvůli jeho všudypřítomnému vzniku v prostředí a jeho pravděpodobným nepříznivým neurologickým a dalším zdravotním efektům (Bellis et al., 2001).

2.1. Přírodní zdroje olova

Olovo ($Z = 82$) je chalkofilní prvek, který náleží do skupiny IV B periodického systému. Je tvořen čtyřmi stabilními izotopy ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb a ^{208}Pb jejichž současný průměr v zemské kůře činí 1,4%, 24,1 %, 22,1% a 52,4%. Z těchto čtyř izotopů pouze ^{204}Pb není radiogenní (Košler et al., 1997). V důsledku toho je stabilní v geologickém čase. Ostatní izotopy tohoto prvku jsou konečným produktem radioaktivních uranových rozpadových řad (z ^{238}U a ^{235}U) a radioaktivní thoriové rozpadové řady ^{232}Th . Následkem těchto rozpadů se izotopické množství olova v rudách a ostatním geologickém materiálu značně mění v závislosti na věku formace a původním U/Th poměru.

Izotopické změny mohou být užity jako geochronometry či jako indikátory zdrojů způsobující kontaminaci olovem v životním prostředí, i když hmotnostní rozdíl mezi izotopy je tak nepatrný pro další rozdělení v povrchovém prostředí.

2.2. Antropogenní zdroje

Mezi antropogenní zdroje atmosférického Pb patří důlní činnost, hutnictví, spalování uhlí a spalování odpadu (Bellis et al., 2001). Atmosferické znečištění ze spalování fosilních paliv se dramaticky zvětšilo během tohoto století. Hlavní plynné polutanty jsou CO_2 , CO, SO_2 a počet oxidů dusíku. Spalováním fosilních paliv se také vypouští do atmosféry různé druhy částic, jako saze a popílký. Mezi další zdroje sloučenin olova patří olověné alkyly, které jsou přidávány do benzínu pro jejich antidetonační vlastnosti a následně se emitují jako částice z automobilových výfukových plynů (Tommasini et al., 2000). Podle AEAT (databáze kvality ovzduší), v Anglii v roce 1994 olověný benzin přispěl 70% celkových množství Pb emisí do atmosféry, navzdory uvedení bezolovnatého benzínu v roce 1986. Ale určité zlepšení kvality ovzduší bylo pozorováno. Tak například, v roce 1980 byly průměrné roční koncentrace olova v centru Londýna $0,64 \mu\text{g m}^{-3}$, ale v roce 1998 poklesly na $0,038 \mu\text{g m}^{-3}$ (Bellis et al., 2001).

Tyto skutečnosti o přírodních a antropogenních zdrojích olova dělá izotopy tohoto prvku jedinečným nástrojem v environmentálních studiích k poznání zdrojů tohoto prvku, protože každý zdroj tohoto prvku má svůj charakteristický otisk (Tomassiny et al., 2000).

2.3. Pb variace v poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$

Lze říci, že většina studií používá $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vzhledem k podobnému zastoupení obou izotopů, což pomáhá vlastním analytickému měření, zvláště pomocí ICP MS. Mimoto, množství ^{207}Pb izotopu je relativně stálé jako většina ^{235}U (jeho mateřský prvek) a rozkládal se v ranné historii země. Naopak ^{206}Pb vykazuje větší změny vlivem pomalejšího rozkladu ^{238}U (Bellis et al., 2001). Z tohoto konstatování vyplývá, že $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ poměr je obecně užívaný jako indikátor daného zdroje, protože může být přesně měřený. Olovo z různých zdrojů je charakterizováno pomocí rozdílných $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ poměrů, které mohou být v rozsahu od 0.894 do 1.38 (Watmough et al., 1999)

Metoda prokázala zvláště úspěch v Evropě pro identifikaci emisí vyplývajících z použití antidekonačních olovených přísad do benzínu (Bellis et al., 2001). V U.K. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ poměry v benzínu jsou mezi 1.059 a 1.079, protože většina olova obsaženého v tetraethylu a tetramethylu olova použitého jako antidekonační směs pochází z prekambričských Pb-Zn rud v Australii a Kanadě. Poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ měřený v atmosféře v městských a průmyslových regionech U.K. se v současných letech značně mění, nicméně s hodnotami v rozsahu mezi 1.06 a 1.158 reprezentuje směs olova pocházejícího jak z benzínu, tak i olova pocházejícího z průmyslových komplexů a spalování uhlí, která má podstatně vyšší $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ poměr. Uhlí užívané v Anglii má poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ kolem 1.18. Přírodní olovo v půdě v U.K. má hodnoty v rozsahu 1.17 až 1.19 (Watmough et al., 1999). Souhrně lze tedy konstatovat, že v U.K. a jiných zemích EU značné změny v izotopických poměrech olova byly pozorovány hlavně zásluhou užití Australských rud v hutnictví či vlivem Pb aditiv v benzínu. Současné zvýšení u $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ bylo pozorováno v počtu lokalitách následným uvedením bezolovnatého benzínu (Bellis et al., 2002a).

Část 3. Izotopy Pb v dřevní biomase

S ohledem na atmosférické znečištění, přímá měření (přes sadu vzduchových filtrů) jsou nákladná a jsou omezena v účelu a rozsahu. Úspěšná alternativa je poskytnuta použitím přirozeně se vyskytujících biologických ukazatelů, jakými jsou lišejníky, mechy či kůra stromů, které akumulují stopové kovy (Bellis et al., 2001). Dalšími ukazateli Pb koncentrací a izotopických poměrů mohou být vrstevnaté přírodní materiály, jakýmiž jsou ledová jádra, sedimentová jádra, rašeliniště (Watmough et al., 1999), herbářové sbírky, letokruhy stromů a v současné době kůrové kapsy (Bellis et al., 2002b), které se využívají pro monitorování historických změn v úrovních a zdrojích atmosférické depozice olova (Watmough et al., 1999).

Kvalita a přesnost záznamu obsaženého v takových materiálech závisí na několika faktorech zahrnující úroveň akumulace z prostředí, poměr utváření či růstu, post-depoziční stabilita polutantu nebo materiálu a přesnosti datování. Porovnání a kombinace těchto dat, ve spojení s odhadovanými změnami v emisích, ze záznamů průmyslové historie, poskytne informaci o tom, jak antropogenní aktivity pozměnily přirozené biogeochemické cykly a zvýšily toxicitu přírodního prostředí (Bellis et al., 2002b).

Studie zabývající se touto problematikou toxicity jsou většinou prováděny v oblastech vzdálených od městských center a nenabízejí žádné indikace změn v biologické dostupnosti Pb. Chemické analýzy letokruhů mohou být také užity k rekonstrukci historických změn v atmosférické a půdní chemii, ačkoli užití stabilních izotopických poměrů v dendrochemických studiích bylo prakticky ignorováno.

Zde je uvedeno několik potenciálních výhod z užití dendrochemie v environmentálním monitoringu (Watmough et al., 1999): stromy jsou jedny z nejvíce dostupných vzorků pro historické monitorování, disponují širokým zeměpisným rozšířením jak přirozeném, tak i v antropogenním prostředí kde se vyskytují po několik stovek let, jejich tempo růstu je vhodné pro monitoring rozsáhlých environmentálních změn, které nastaly od průmyslové revoluce a především během 20. století (Bellis et al., 2002b), letokruhy se jednoduše datují, prvkové koncentrace v xylemu jsou relativně vysoké a podávají indikaci změn v biologicky dostupných kovových úrovních (Watmough et al., 1999).

Část 4. Výběr přírodnin a jejich výzkum

Stromy mohou akumulovat environmentální polutanty přímo z atmosféry pomocí depozice na listy či na kůru nebo nepřímo spadem na půdu a následnou kořenovou absorpcí. V dnešní době se v dendrochemii provádí měření různých částí stromů jako, kůry, letokruhy a „vnitřní“ kůry použitím analytických technik.

V dřívější době (80 léta 19.stol.) a některých dnešních studií (např: od Bellise, CMcLeoda a Satakeho z roku 2000, či Carignan a Gariepy z Kanady) se objevuje použití „vnější“ kůry stromů (Bellis et al., 2001). Stromová kůra akumuluje stopové prvky z atmosféry pomocí mokré a suché depozice, a tak se používá jako „pasivní bio-ukazatel“ atmosférického znečištění (Bellis et al., 2002a). Tato metoda má určité výhody jako široká dostupnost, jednoduché vzorkování a některé další, ale je zde celá řada komplikujících skutečností.

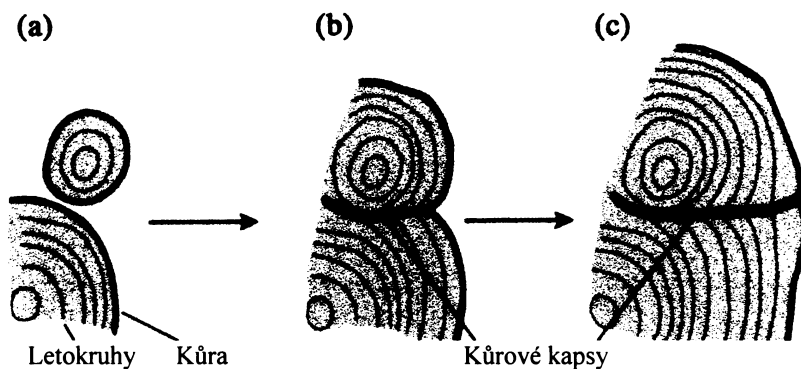
Mezi hlavní problémy související s monitorováním kůry stromů patří získání reprezentativních a srovnatelných vzorků (standardizace). Navíc v současném prostředí, povrchová textura kůry, potenciální různorodá distribuce prvků, věk kůry(časová expozice z atmosféry) přítomnost epifických organismů a tok vody po kmenech mohou ovlivnit zaznamenané koncentrace. Není známo zda koncentrace reprezentuje kumulativní hodnoty za určitou dobu vystavení, nebo jestli ztráty ústí v druh „pseudo trvalého stavu“ stanovený s atmosférou. Koncentrace Pb také ukázala rapidní snížení s hloubkou od povrchu kůry. Důkladný výběr vzorku a jeho sběr je také rozhodující, a poměrně malé rozdíly (v koncentraci či poměru) musejí být viděny v kontextu, obzvlášť jestliže je vzorková sada omezená. Nejspíš vlivem těchto komplikací málo studií použilo isotopickou analýzu vnější kůry stromů, a proto se tato studie bude věnovat využití vnitřní kůry (tzv. kůrové kapsy, vrůsty či čočky atd.) a letokruhů (Bellis et al., 2001).

4.1. Kůrové kapsy

V dřívějších letech se studovala stromová kůra jako historický ukazatel, pomocí analýzy větví, vrstevnaté kůry a kůrových vzorků, které ovšem poskytly jen omezené informace se spornými výsledky.

Ovšem v poslední době Satake s kolektivem popisují potenciál kůrových kapes pro záznam historické změny v Pb depozici. Kůrové kapsy mohou být definovány jako inkluze kůry uvnitř kmene stromu, jejichž poloha může být přes jednotlivé letokruhy.

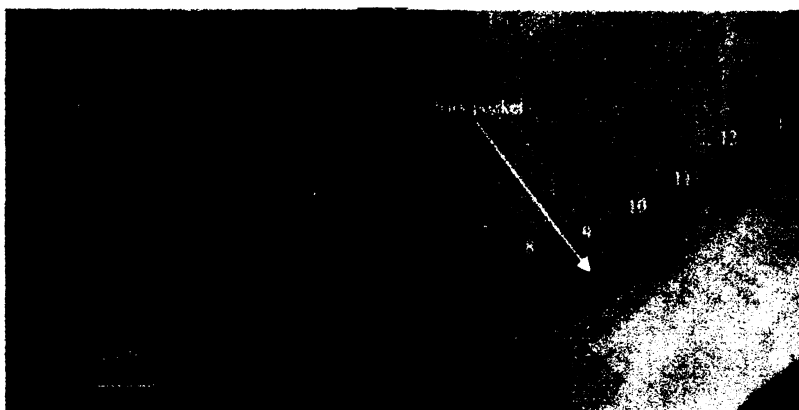
Kůrové čočky vznikají, jak je graficky znázorněno na obr. 3, uzavřením povrchové kůry během růstu stromu do kmene, čímž dochází k jeho poškození. Stopové prvky akumulované z atmosféry tak mohou být zadrženy v kůrových čočkách, čímž poskytnou historický záznam o atmosférickém znečištění.



Obr. 3. Růst souvislé kůrové kapsy vzniklé spojením dvou větví (Bellis et al., 2002a).

O studiu složení kůrových kapes byla publikována řada prací. Tak například v roce 1998 v blízkosti průmyslového města Sheffield byla prováděna, studie při níž se odebíraly vzorky kůrových čoček, které byly následně analyzovány pro zjištění Pb koncentrací a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ izotopického poměru pomocí hmotnostního spektrometru s indukčně vázanou plazmou (ICP MS) typu HP4500, Agilent Technologie .

Části kmene buku (*Fagus sylvatica*) obsahující kůrové čočky byly sbírány na podzim v době vegetačního klidu z oblasti vzdálené 20 km od města Sheffield. Dva centimetry silný plátek, řezaný v radiální ploše, byl připravený za použití motorové diskové pily. Celá část kůrové kapsy byla rozdělena do segmentů s radiální šířkou dva centimetry jak ukazuje Obr. 4. Přibližně jeden milimetr silný vzorek kůry byl získán ze segmentů užitím skalpelu. Další vzorky byly získány (před přípravou popsanou v předešlých větách) z povrchu kmene v ústí kůrové kapsy. Vzorky pak byly přes noc sušeny (80°C) a váženy (0.2-0.4g) před digescí, která byla provedena pomocí 5 ml koncentrované kyseliny dusičné (Aristar) za použití uzavřené nádoby mikrovlnného mineralizačního systému (MDS2100, CEM) za maximálního tlaku 200 psi (1378.9514 kPa) po dobu 40 minut. Výsledné roztoky (zahrnující slepé pokusy) byly zředěné do 100 ml s demineralizovanou vodou (millipore 18M Ω), která redukovala rozpouštění organického obsahu do přijatelné úrovně.



Obr. 4. Dva centimetry silné segmenty kůrové kapsy v radiálním směru kmene před vlastní úpravou. (Bellis et al., 2002) 10

Kalibrační standardy byly připraveny z individuálních prvkových standardních roztoků (Merck) ve čtyřech koncentračních úrovních a to 0, 1, 10 a 100 $\mu\text{g l}^{-1}$.

Roztok 10 $\mu\text{g l}^{-1}$ Rh byl pipetou přidán do vzorků a kalibračních roztoků jako vnitřní standard. Izotopická analýza Pb byla provedená jednotlivě pomocí ICP MS sledující hmotnosti 206 a 207 za použití deseti opakování. Hmotnostní korekce byly vypočítané z opakovaných analýz roztoků obsahující izotopický referenční materiál NBS981 (NIST Common Lead) v přibližné koncentraci 100 $\mu\text{g l}^{-1}$.

Z dendrologické analýzy vyplynulo, že počáteční kontakt kmenů vznikl v roce 1919 za vzniku prvního segmentu nacházejícího se v hloubce 22 – 24 cm, kde letokruhy jsou paralelní s kůrovou kapsou, která tak poskytla současně s povrchovou kůrou 13 návazných vzorků, pokrývajících přibližně osmdesát roční periodu.

Koncentrace olova v kůrové kapse se pohybovala od 7 do 78 mg kg^{-1} a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ izotopický poměr od 1.112 ± 0.002 do 1.153 ± 0.003 jak je znázorněno v Tab. 1. Nejnižší Pb koncentrace a nejvyšší $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byly zaznamenány v hloubce 22 – 24 cm kůrové kapsy. Maximální koncentrace se nacházeli mezi 10 až 12 cm (z let 1952 – 1965) a mezi 8 až 10 cm (z let 1965 – 1973). Minimální $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ poměr byl nalezen do 2 cm hloubky (z let 1986 -1998), která také zaznamenala relativně vysoký obsah Pb (68 mg kg^{-1}). V porovnání k tomuto vzorku, povrchová kůra ukázala nižší koncentraci Pb, která byla 46 mg kg^{-1} a podobný $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ poměr o hodnotě 1.113 ± 0.001 .

Tabulka 1

Datování letokruhů a analýza kůry a kůrových kapes poblíž města Sheffield, UK za použití ICP MS

Číslo vzorku	Hloubka (cm)	Rok	Pb (mg kg ⁻¹)	²⁰⁶ Pb / ²⁰⁷ Pb (průměr ± s)
1	22-24	1919	7	1.153 ± 0.003
2	20-22	1919-1922	8	1.139 ± 0.004
3	18-20	1922-1928	12	1.142 ± 0.003
4	16-18	1928-1935	9	1.143 ± 0.003
5	14-16	1935-1943	16	1.146 ± 0.002
6	12-14.	1943-1951	19	1.141 ± 0.002
7	10-12.	1951-1965	78	1.132 ± 0.002
8	8-10.	1965-1973	74	1.126 ± 0.002
9	6-8.	1973-1979	45	1.124 ± 0.002
10	4-6.	1979-1982	51	1.121 ± 0.002
11	2-4.	1982-1986	58	1.119 ± 0.003
12	0-2	1986-1998	68	1.112 ± 0.002
13 (kůra)	0	1998	46	1.113 ± 0.001

Z popsaného pozorování vyplývá, že kůrová kapsa poskytuje souvislý záznam prvkového a izotopického složení v závislosti na čase. Koncentrace Pb v kůrové kapse a kůře byla relativně nízká, což je dáno nedostatkem přímých zdrojů v místě odběru vzorku. Celkové zvýšení v Pb koncentraci s časem bylo vyjádřeno snížením ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb izotopického poměru jak ukazuje Obr. 5. Maximální koncentrace byly zaznamenány v letech 1951 – 1973 a ukázaly se být předurčující informací celkového vzestupu hodnot. Rozdíl hodnot může být interpretován vlivem změny stupně a zdrojů Pb zněčišťující ovzduší.

Izotopický poměr z let 1919 až 1943 byl relativně konstantní a to 1.14 – 1.15. Hodnoty jsou podstatně nižší než přirozené nebo pozadové poměry v U.K. (1.18 – 1.20), což vyjadřuje použití dovezené Australské rudy s relativně nízkým ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb pro průmyslovou výrobu.

Následující redukce v ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb nejspíše vplynuly uvedením Pb aditiv do benzínu a zvýšením silničního provozu. Aditiva v benzínu užívaná v UK mají ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb poměr přibližně 1.08.

Relativní množství olova požadované k vytvoření pozorované změny v ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb v kůrové kapse tak může být odhadováno užitím hmotnostní rovnovážné rovnice:

$$({}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}) \text{ kůra} = a(1.08) + b(1.145)$$

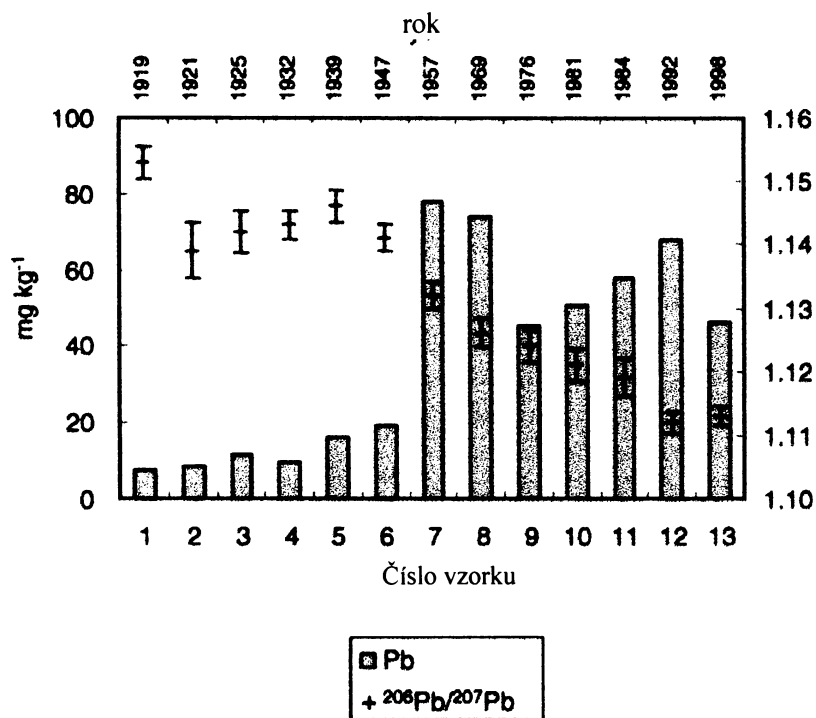
$$\text{kde } a+b=1$$

$a(\text{Pb}) = 1.08 \text{ } {}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$ je příspěvek automobilového benzínu.

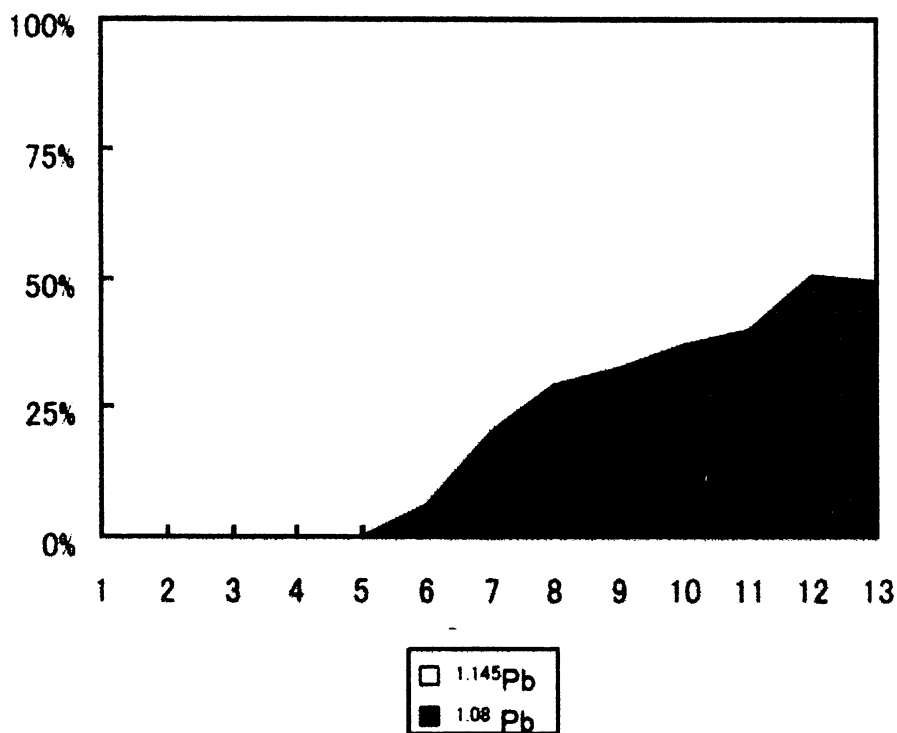
$b(\text{Pb}) = 1.145 \text{ } {}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$ je příspěvek ostatních zdrojů olova.

za předpokladu, že další zdroje přispěly olovem s ${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$ poměrem 1.145 (${}^{145}\text{P}$). Přispění Pb aditiv do benzínu (${}^{108}\text{Pb}$) shodně vzrostlo přibližně na poloviční celek Pb v letech 1986 až 1998 jak je vidět na obrázku č. 6. Změny v ${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$ poměru přispěný vlivem dalších zdrojů způsobily chybu v tomto odhadu. Hlavně vysoké ${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$ příspěvky například ze spalování uhlí by vedly k podcenění benzinových složek.

Pb aditiva v benzínu nemohou plně odpovídat za vysoké Pb koncentrace zaznamenané v letech 1951 až 1973 a tak se zde vyskytuje vysvětlení pomocí vzrůstající výroby po II světové válce. Následný pokles v pozdních 70 letech je způsoben odklonem od těžkého průmyslu (Bellis et al., 2002a).



Obr. 5. Změny Pb (mg.kg⁻¹) a ${}^{206}\text{Pb}/{}^{207}\text{Pb}$ (na pravé svislé ose) s časem v kůře a kůrové kapse. (Bellis et al., 2002a).



Obr. 6. Relativní příspěvek Pb aditiv (na levé svislé ose) užitých v benzínu ($^{1.08}\text{Pb}$) ve srovnání s dalšími zdroji ($^{1.145}\text{Pb}$) k celkové Pb koncentraci kůrové kapsy (Bellis et al., 2002a)

4.2. Porovnání izotopických poměrů olova mezi kůrovou kapsou a letokruhy

K. Satake s D.J. Bellisem a C.W. Mc Leodem jenž jsou zkušenými odborníky v dendrochemickém průzkumu v roce 1998 vytvořili studii zabývající se srovnáním izotopických poměrů olova v kůrových kapsách a letokruhách buků (*Fagus sylvatica L.*), jenž se nacházely ve dvou lokalitách Longshaw, Derbyshire a Swinton, South Yorkshire severní Anglie. Vzorky byly opět odebrány rutiním postupem.

Vzorek z Longshaw jak ukazuje Obr. 7., představuje sérii přerušovaných kapes, což umožnilo vzorkování v intervalech o velikosti 1 cm od roku 1914 do 1998.



Obr. 7. Plát kmene buku (z Longshaw, Derbyshire, UK) obsahující kůrové kapsy (Bellis et al., 2004).

Swintonský vzorek obsahoval souvislý sled kůrových kapes datovaných přibližně od roku 1919 do 1998 a vzorkovaných v intervalech 2 cm. Tloušťka vzorků kůrových kapes byla 1 až 2 mm.

Letokruhy byly vzorkovány vytvořením $1 \times 1 \text{ cm}^2$ plátku a oddělených pětiletých přírůstků až do 100 let.

Sto až dvě stě miligramů vysušených, zvážených vzorků bylo mineralizováno vysoce čistou kyselinou dusičnou užitím teflonové tlakové láhve ve $140 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 4 h. Následně byl roztok zředěn pomocí vysoce čisté vody (millipore $18\text{M}\Omega$).

Stejně metody byly použity pro mineralizaci 2 cm^2 kůrových vzorků z pěti stromů a pěti vzorků povrchové půdy ($<5\text{cm}$) sebraných ze vzorkových míst v únoru 2003. Rovněž bylo analyzováno galenitu z okolních rudních ložisek.

4.3. Měření za použití ICP MS

Koncentrace olova a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ izotopického poměru byly měřené pomocí ICP hmotnostního spektrometru typu HP4500 sledováním hmot 206, 207 a 208 po 1, 1 a 0,5 sekundách s 10 opakováními. Hmotnostní korekce byly určeny užitím roztoku standardního referenčního materiálu 982. Olovené koncentrační měření bylo kalibrováno analýzou standardních roztoků (SPEX).

4.4. Měření za použití LA ICP MS

Analýza Longshaw kůrového vzorku byla provedena v in situ pomocí Laserové ablace ICP hmotnostního spektrometru typu LSX2000, Cetac technologie, HP4500, Agilent technologie

Dva centimetry silné radiální plátky kůrových kapes byly připraveny do kostek o velikosti $3 \times 3 \text{ cm}^2$. Laser s pulsní rychlostí 20 Hz fungoval jako nepřetržitý sken v hodnotě $40 \mu\text{m s}^{-1}$, monitorující hmotnost 208 (1 bod) po dobu jedné sekundy na jedno měření, jako část multi prvkové analýzy.

Výsledky sledování Pb koncentrace a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ izotopického poměru jsou uvedeny v tabulkách 2,3 a 4.

Ve vzorku kůrových kapes z oblasti Longshaw izotopický poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se přibližně snížil z 1.16 na 1.12 a koncentrace olova byla v rozsahu 78 až $260 \mu\text{g g}^{-1}$ Pb, zatímco letokruhy zaznamenaly $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ poměr kolem hodnoty 1.18 a koncentraci olova v rozsahu 0.2 až $2.5 \mu\text{g g}^{-1}$ Pb.

Ve Swintonských kůrových kapsách byl zaznamenán pokles v $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ z 1.15 na 1.11 a koncentrace olova se pohybovala v rozmezí 7 až $78 \mu\text{g g}^{-1}$ Pb. V letokruhách došlo k snížení z 1.18 na 1.15 a koncentrace Pb byla v rozmezí 0.2 až $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$ Pb.

Pět vzorků kůry sebraných v roce 2003 obsahovalo průměrný $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ poměr 1.121 ± 0.002 s koncentrací olova $10 \pm 07 \mu\text{g g}^{-1}$ Pb v Longshawu a 1.113 ± 0.002 s koncentrací Pb 42 ± 22 ve Swintonu.

Pět vzorků povrchové kůry zaznamenalo průměrný poměr 1.152 ± 0.001 a množství Pb $141 \pm 21 \mu\text{g g}^{-1}$ v Longshawu a ve Swintonu 1.157 ± 0.002 a $80 \pm 12 \mu\text{g g}^{-1}$ Pb.

Minerály galenitu z Longshaw, Derbyshire obsahují průměrný poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1.180 ± 0.002 .

Tabulka 2

Koncentrace olova a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v kůrových kapsách buku z Longshaw, Derbyshire a Swinton, Jižní Yorkshire, UK

A)
Longshaw

Kůrové kapsy	Pb	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$
(rok)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	(průměr \pm s)
1998	184	1.122 \pm 0.002
1998-1994	183	1.119 \pm 0.002
1994-1979	78	1.130 \pm 0.003
1974-1964	123	1.146 \pm 0.003
1950-1945	85	1.153 \pm 0.006
1941-1937	79	1.151 \pm 0.002
1933-1927	173	1.154 \pm 0.003
1927-1918	260	1.157 \pm 0.003
1918-1910	102	1.160 \pm 0.004

B) Swinton

Kůrové kapsy	Pb	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$
(rok)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	(průměr \pm s)
1998	46	1.113 \pm 0.001
1998-1986	68	1.112 \pm 0.002
1986-1982	58	1.119 \pm 0.003
1982-1979	51	1.121 \pm 0.002
1979-1973	45	1.124 \pm 0.002
1973-1965	74	1.126 \pm 0.002
1965-1951	78	1.132 \pm 0.002
1951-1943	19	1.141 \pm 0.002
1943-1935	16	1.146 \pm 0.002
1935-1928	9	1.143 \pm 0.003
1928-1922	12	1.142 \pm 0.003
1922-1919	8	1.139 \pm 0.004
<1919	7	1.153 \pm 0.003

Tabulka 3

Koncentrace olova a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v letokruhách buku z Longshaw, Derbyshire a Swinton, Jižní Yorkshire, UK

Letokruhy (rok)	Longshaw		Swinton	
	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ (průměr \pm s)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$ (průměr \pm s)
1998-1994	0.5	1.179 \pm 0.008	0.4	1.156 \pm 0.009
1993-1989	0.2	1.153 \pm 0.009	0.5	1.160 \pm 0.007
1988-1984	0.4	1.153 \pm 0.009	0.5	1.164 \pm 0.006
1983-1979	0.4	1.153 \pm 0.006	0.5	1.148 \pm 0.007
1978-1974	0.6	1.153 \pm 0.005	0.4	1.149 \pm 0.005
1973-1969	1.1.	1.153 \pm 0.006	0.4	1.168 \pm 0.009
1968-1964	0.9	1.153 \pm 0.005	0.4	1.163 \pm 0.005
1963-1959	1.6.	1.153 \pm 0.004	0.4	1.160 \pm 0.008
1958-1954	2.1.	1.153 \pm 0.004	0.4	1.163 \pm 0.008
1953-1949	1.9.	1.153 \pm 0.005	0.3	1.169 \pm 0.010
1948-1944	1.7.	1.153 \pm 0.004	0.2	1.177 \pm 0.006
1943-1939	1.8.	1.153 \pm 0.007	0.3	1.180 \pm 0.005
1938-1934	2.1.	1.153 \pm 0.003	0.4	1.181 \pm 0.006
1933-1929	1.9.	1.153 \pm 0.006	0.3	1.177 \pm 0.006
1928-1924	2.2.	1.153 \pm 0.003	0.3	1.177 \pm 0.007
1923-1919	2.5.	1.153 \pm 0.004	0.2	1.179 \pm 0.012
1918-1914	1.9.	1.153 \pm 0.005	0.2	1.180 \pm 0.010
1913-1909	1.4.	1.153 \pm 0.005	0.2	1.190 \pm 0.010
1908-1904	1.5.	1.153 \pm 0.003	0.3	1.179 \pm 0.008
1903-1899	1.4.	1.183 \pm 0.005	0.2	1.179 \pm 0.009

Tabulka 4

Koncentrace olova a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v kůře buku a půdě z Longshaw, Derbyshire a Swinton, Jižní Yorkshire, UK a z Derbysherského galenitu

Druh a číslo vzorku	Longshaw		Swinton	
	Pb	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$	Pb	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$
Kůra 2003	($\mu\text{g g}^{-1}$)	(průměr \pm s)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	(průměr \pm s)
1	5	1.122 \pm 0.007	79	1.113 \pm 0.008
2	8	1.118 \pm 0.009	19	1.116 \pm 0.008
3	10	1.121 \pm 0.006	35	1.112 \pm 0.008
4	4	1.122 \pm 0.010	36	1.112 \pm 0.008
5	21	1.122 \pm 0.006	41	1.111 \pm 0.008
průměr	10	1.121	42	1.113
s	7	0.002	22	0.002
Půda 2003				
1	154	1.153 \pm 0.004	66	1.156 \pm 0.008
2	131	1.152 \pm 0.005	72	1.159 \pm 0.008
3	146	1.150 \pm 0.004	88	1.155 \pm 0.008
4	109	1.151 \pm 0.003	97	1.154 \pm 0.008
5	162	1.152 \pm 0.002	77	1.157 \pm 0.008
průměr	141	1.152	80	1.157
s	21	0.001	12	0.002
Galenit L.				
1	n.	1.183 \pm 0.004		
2	n.	1.180 \pm 0.003		
3	n.	1.179 \pm 0.004		
4	n.	1.180 \pm 0.004		
5	n.	1.179 \pm 0.004		
průměr		1.180		
s		0.002		

n., nestanoveno

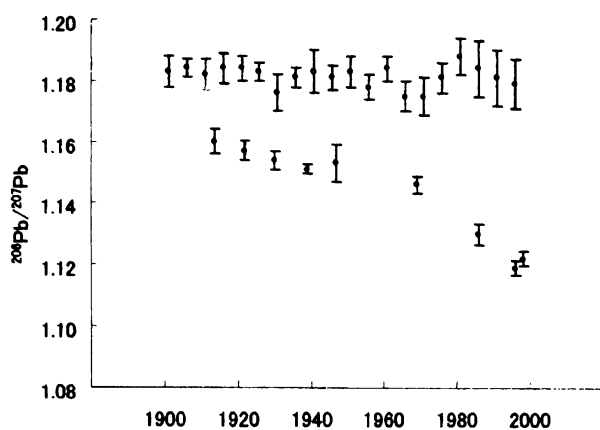
4.5. Srovnání $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v kůrových kapsách a letokruzích

Kůrové kapsy mají významně nižší $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ poměr, a podstatně vyšší Pb obsahy než letokruhy jak je ukázáno na obr. č. 8., což naznačuje, že kůrové kapsy akumulují olovo suchou a mokrou depozicí, zatímco letokruhy akumulují rozpuštěné olovo z půdy pomocí kořenové absorpce půdního roztoku

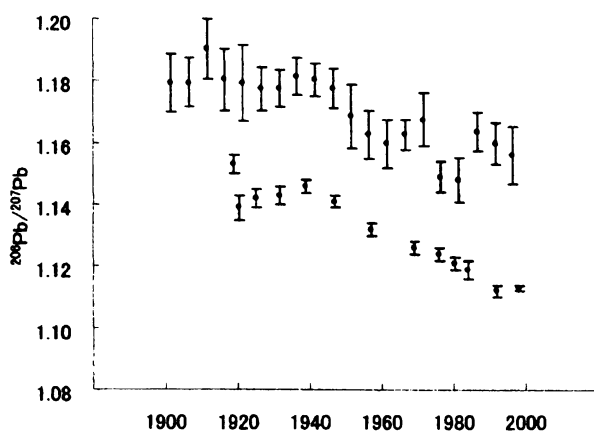
Izotopický poměr olova $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ je nižší než původní (1.17 – 1.19) což je dáno jak akumulací olova vlivem tavení dovezených australských rud, jejichž izotopický poměr je 1.04, tak vlivem užití olověného benzínu s hodnotami mezi 1.06 – 1.09.

Oproti tomu $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ poměr v letokruzích pocházel z původního olova, i když nižší $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byl pozorován přibližně z let 1940 ve Swintonu, což je dáno akumulací dovezeného olova nejpravděpodobněji užitím olověného benzínu.

Longshaw, Derbyshire



Swinton, South Yorkshire



Obr. 8. Srovnání $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ($\pm s$, analytická přesnost $n = 10$) v kůrových kapsách (horní linie) a letokruzů (spodní linie) buku z Longshaw, Derbyshire a Swinton, South Yorkshire, UK. (Bellis et al., 2004)

Analýza galenitů z Derbyshire indikuje že lokální Pb dolování a tavení by přispělo $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1.18, zatímco domácí uhlí má $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v rozmezí 1.17 až 1.19.

Analýza půd nám ukázala, že poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a koncentrace olova má v Longshawu hodnoty 1.152 ± 0.001 a $141 \pm 21 \mu\text{g g}^{-1}$ Pb a ve Swintonu 1.157 ± 0.002 a $80 \pm 12 \mu\text{g g}^{-1}$ Pb, což značí že jsou nižší oproti přirozeným Pb poměrům půd v Anglii a domácím zdrojům znečištění, a což signalizuje atmosférickou depozici nepůvodního olova do půdy.

Ve Swintonu povrchová půda a nejkrajnější letokruhy mají podobné poměry oproti Longshawu, kde v letokruhách nedošlo k snížení Pb poměru, což se dá vysvětlit buď, že olovo bylo akumulováno z hlubších půdních profilů, nebo transportem tohoto prvku ze starších letokruhů, které měly vyšší Pb koncentrace do mladších letokruhů jak je ukázáno v Tab. 4.

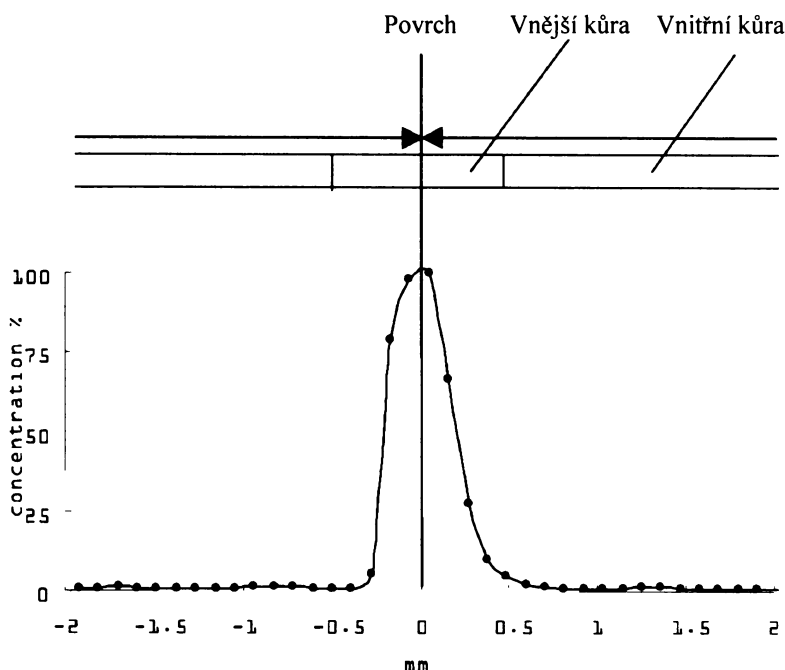
Z naměřených dat je jasné, že poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ letokruhů nejsou stejné s poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ z atmosféry, i když Swintonské letokruhy naznačovaly atmosférickou depozici olova přibližně v letech 1970 vlivem použití olověného benzínu.

Bellis et al (2004), se shodují s Watmoughem a Hutchinsonem, že Pb akumulace nastala hlavně z půdy a že $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ poměr nebyl stejný s tímto poměrem z atmosféry, jelikož dva posledně jmenovaní vědci zaznamenaly pokles v $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ poměru z 1.17 před 30 lety 19 století na 1.16 v letech 1975 až 1986 v letokruhách platanu v severovýchodní Anglii.

Je možné že letokruhy mohou akumulovat olovo pozdější difuzí skrz kůru, ale Satake et al. předpokládají tento proces jako nepravděpodobný, jelikož vycházely z předpokladu že Pb je povrchová depozice a jeho koncentrace se s hloubkou exponenciálně snižuje, což i v roce 2003 Watmough s Hutchinsonem dokázaly tím, že aplikovaly roztoky jenž obsahovaly ^{207}Pb přímo do kůry, která pak obsahovala koncentraci až $50 \mu\text{g g}^{-1}$.

Ovšem v letokruhách bylo množství jen okolo 50 ng g^{-1} , čímž se dá tedy vysvětlit, že transport skrz kůru ve srovnání s půdní absorpcí je vedlejší cesta. Olovo v roztoku je tak pravděpodobně více mobilní než olovo v částicích.

Analýza za použití LA ICP MS odhalila vysoké koncentrace v Pb v kontaktu dvou kůrových povrchů, jak je ukázáno na obrázku č.9, které tím tak utvářejí kůrovou kapsu. Většina olova byla lokalizována do hloubky 5 mm vnější kůry což mělo za následek relativně nízké koncentrace jak ve vnitřní kůře tak i v letokruhách.



Obr. 9. Relativní distribuce olova uvnitř kůrové kapsy (Longshaw 1944-1948) měřená pomocí LA ICP MS. Přičemž levá svíslá osa vyjadřuje relativní koncentraci v % (Bellis et al., 2004).

Závěrem těchto dvou studií se dá říci, že kůrové kapsy se jeví jako užitečný indikátor zdrojů atmosferické depozice olova, ale je nezbytné mít na paměti, že stromy jimž se pomalu odlupuje kůra jako je tomu například u buku mohou toto znečištění zachovat ve velmi dlouhém čase (Bellis et al., 2004).

Část 5. Srovnání ICP MS a LA ICP MS

Již jsme se v kapitole 2 seznámily po technické stránce s oběma typy přístroje tedy jak s ICP MS tak i s LA ICP MS. Nyní přichází na řadu jejich vzájemné porovnání a uvedení jak se vytváří optimalizace přístrojových parametrů, řešení analytických kalibračních metod, příprava vzorku, co je typické pro měření jednotlivých letokruhů, jaká je reprodukovatelnost měření a jaké jsou detekční limity pro olovo a v případě porovnání i pro jiné prvky.

V úvodu je uvedena skupina metod (jako např: XRF, NAA, ICP – ETV, PIXE), jenž dokážou stanovit extrémně nízké koncentrace Pb v letokruhách. Ovšem kromě PIXE, jen LA ICP MS umožňuje analýzu jednotlivých letokruhů. Ostatní metody mohou vyřešit soubory 5 až 10 letokruhů. Tento argument je tedy dalším důvodem proč v dendrochemii použít ICP hmotnostní spektrometr (popř: s LA). Tuto skutečnost v roce 1994 využil E. Hoffmann s C. Ledkem, H. Schulzem a H. Stephanowitzem z Institutu pro spektrometrii a aplikovanou spektroskopii (ISAS) v Berlíně za použití MS Perkin

Elmer ELAN 5000 pro zjištění obsahů jednotlivých prvků v letokruhách.

5.1. ICP MS a LA ICP MS při optimalizaci přístrojových parametrů.

Optimalizační proces ICP MS pro laserové vzorkování se neliší od optimalizace jenž je užitá v nebulizačním roztokovém vzorkování. V dendrochemických výzkumech není nutné při změně z roztokové analýzy na laserové vzorkování znovu upravit iontovou optiku a pozici hořáku.

Pro laserové vzorkování je přístroj nejprve optimalizován směrem k maximu signální intenzity pomocí nebulizace a multiprvkového standardního roztoku jenž obsahuje např. 10µg/L Mg, tak i Se, Zn a Pb. Jednotlivé iontové signály jsou monitorovány počítačově. Poté co je dosaženo optimálního výkonu ICP hmotnostního spektrometru dochází k vypnutí vypouštění, k odstranění rozprašovací komory jenž je nahrazena adaptérem s přenosovou hadicí, která se zapojí do laserového vzorkového systému. Pak může být ICP znovu použito, přičemž bylo zjištěno, že další optimalizace není nutná (Hoffmann et al., 1994).

5.2. Obecná příprava vzorku pro LA

Značnou výhodou LA je, že je potřeba malé či žádné přípravy vzorku. Laserová ablace může být rozdělena na mikroanalýzu nebo celkovou analýzu. Mikroanalýza zahrnuje hloubkové profilování a analýzu povrchových bočních částí. Tento postup nevyžaduje žádnou úpravu vzorku. Rovněž tak vzorková úprava není nutná v celkové analýze za předpokladu že vzorek je homogenní.

Naopak je-li vzorek nehomogenní, tak může být rozdrcen na jemný prášek a stlačen. Fenolové nebo polyethylenové tmely mohou být smíšeny s prachovým vzorkem a stlačeny vysokým tlakem za účelem homogenizování a zpevnění práškového materiálu.

Pro analýzu stlačených prášků, by měl být pro skenování velké oblasti vzorku použit laserový paprsek s velkým průměrem či rastr (Russo et al., 2001).

5.3. Analýza s laserovým systémem

Existují tři rozdílné přístupy pro analýzu s laserovým systémem. *První přístup* je ablace v jednotlivých bodech vzorku. *Druhým postupem* je vzorkování podél linie a *třetí možnost* je vzorkování široké plochy. Užitím *první metody* dosáhneme nejlepší reprodukovatelnosti, s níž E.Hoffmann a kol. uskutečnil ablaci laserovou pulsní energií o síle 200 mJ a 450 výstřelech v každém bodě, čímž se vytvoří kruhový ablační kráter o určité šířce, přičemž dochází k vypaření okolního

materiálu. Rovněž tato oblast je schopna kondenzace, což může být zjištěno zkoumáním kráteru a jeho okolí pod mikroskopem.

Při určitém souboru kráterů výsledné signály činily přes 30 s po preablaci přes 15 s pro čištění kontaminovaného povrchu. Pro kvantitativní měření se dá užít ^{12}C jako vnitřního standardu, jelikož intenzita ^{12}C velmi dobře koreluje s intenzitou stopových prvků v dřevu ve volnoběžném modu, zatímco v Q-switch modu je nedostatečně reprodukovatelná. Operační podmínky jsou dány v Tabulce 5.

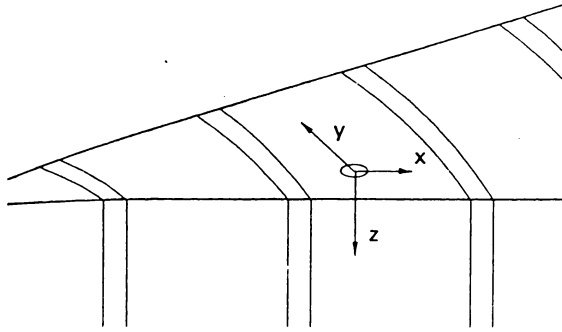
Tabulka 5

Operační podmínky ICP MS analýzy a digestace dřevěných vzorků. Operační podmínky LA ICP MS a výzkum dřevěných vzorků.

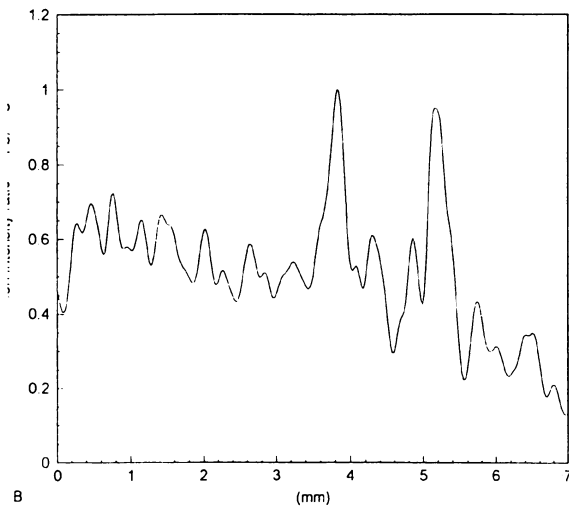
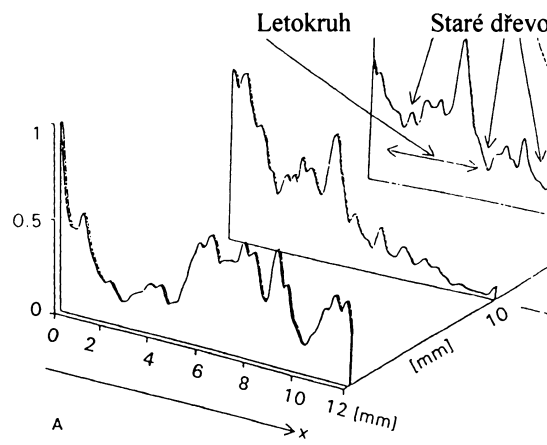
Parametr	ICP MS	LA ICP MS
RF síla	1 kW	1 kW
tok nosného plynu	1.0 l/min	1.0 l/min
tok pomocného plynu	0.9 l/min	0.9 l/min
tok chladícího plynu	15 l/min	15 l/min
prodleva	50 ms	10 ms
rozlišení	vysoké	vysoké
opakování	1	10
čištění/snímání	220	10
interní standard	^{45}Sc	^{12}C
izotop	^{208}Pb	^{208}Pb

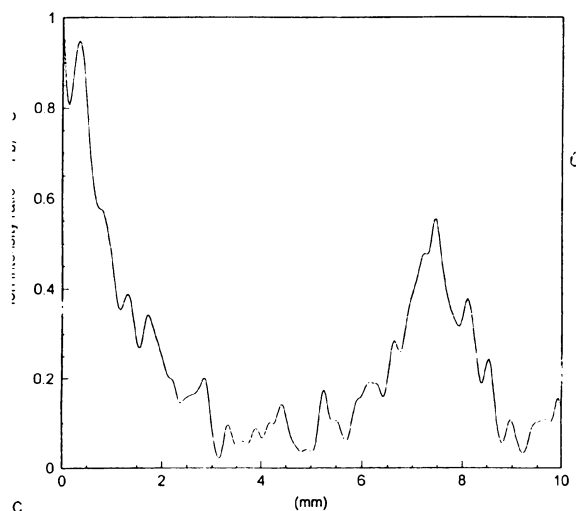
Použitím laseru prvkové obsahy mohou být měřeny s vyšším stupněm rozlišení, přičemž mohou být limitovány jen velikostí kráteru. Obrázek č. 10 ukazuje 3 směry, které byly ve studii E. Hoffmanna vybrány pro měření bočních prvkových distribucí v určitém letokruhu borovice.

Obr. 11.A ukazuje profily iontové intenzity olova. Velmi rozdílné profily byly nalezeny pro postraní distribuci v radiálním směru z jádra do kůry. Koncentrace olova rovněž měly menší hodnotu v pozdním dřevu oproti sousednímu mladému dřevu .



Obr. 10. Vybraný x, y a z směr pro měření uvnitř letokruhu (borovice)





Obr. 11. A – C. Profily Pb obsahu v závislosti na směru. **A** Profil Pb podél osy x (z jádra do kůry); **B** Profil Pb podél horizontální osy y (uvnitř letokruhu); **C** Profil Pb podél osy z (z kořenů do koruny). R.S.D. ve všech případech nižší nebo rovnající se 10%.

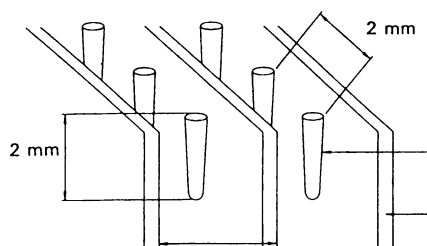
5.4 Reprodukovatelnost analýzy

Míra přesnosti a homogenita vzorků jsou dva hlavní faktory, které ovlivňují reprodukovatelnost analýz.

Pro analýzu letokruhů s laserovým vzorkováním existují *tři možnosti* k překonání problémů, jež se týkají nehomogenit.

První možnost je rozemlít dřevo jednoho letokruhu na jemný prášek, přičemž průměr jednotlivých částic by měl být stejně velký a je preferována jejich velikost, která by neměla být větší než 10 μ m. Vzniklý prášek je pak následně stlačen do pelet jichž se používá pro laserovou ablací. Tato technika není jen časově náročná, ale způsobuje také systematické chyby vlivem kontaminace během přípravy.

Druhý přístup pro ablací je užití defokusovaného laseru s vysoce silným pulsem jenž vypařuje materiál z velké plochy. *Třetí možnost* je ablace v mnoha bodech v daném letokruhu a zprůměrnování iontových intenzit prvku, čehož využil i Hoffmann. Přesnost měření také upravuje limit na dosažitelný stupeň správných výsledků. Statistická chyba závisí na analyzovaném celku tj. počet laserových kráterů a počet laserových výstřelů připadající na kráter. Jak je ukázáno na obrázku č.12 krátery byly produkovány stejně daleko od sebe. Signální intenzita byla zjištěna přes 12 kráterů. Odchylka jenž je menší nebo se rovná 10% je dosažena i pro olovo. Parametry optimalizace pro laserové vzorkování borovice jsou dány v Tab. 6. (Hoffmann et al 1994).



Obr. 12. Způsob uspořádání laserových kráterů nacházející se v jednom letokruhu. Tyto letokruhy jenž představují „ranné dřevo“ jsou od sebe odděleny tenkým plátkem pozdního dřeva (Hoffmann et al 1994).

Tabulka 6

Parametry pro optimalizování laserového vzorkování pro borovici

Operační mód	volnoběžný
Prebalční čas	15 s
Měřicí čas	30 s
Pulsní energie	200 mJ
Pulsní frekvence	10 Hz
Průměr kráteru	max 0.5 mm
Počet kráterů v letokruhu	12
Hloubka kráteru	2 mm
Vzdálenost sousedních kráterů	2 mm
Hmotnost pro analýzu	5 mg

5.5. Příprava vzorku - mineralizace dřevní hmoty

Pro metodu ICP MS jenž používá roztokovou analýzu vzorku je užito tlakové rozdělení. Vzorek pro kyselou digestaci se nejprve zváží v křemené misce za vysokého tlaku sedmi pozičních umístěných bomb. Každá miska má maximální kapacitu 20 ml, přičemž v každé z nich nemůže být testováno v daném čase více než 0.5 ml vzorkového materiálu. Počáteční experimenty ukázaly, že digestace 0.3 g byla výhodná v redukci analytických chyb a v poskytnutí 10 ml analytického roztoku v požadovaném zředění.

Nejprve jsou dřevní vzorky omyty v 0.1 mol /L HNO₃ za účelem odstranění kontaminací z povrchu. Poté následuje sušení v čase 6 h za teploty 80 °C a vážení na 0.3 g množství a dány do křemenných misek. Následuje přidání skandia a 2 ml předvařené destilované koncentrované kyseliny dusičné, čímž je procedura hotova a nádoba může být zatavena. Před vlastní digestací jsou zapečetěné misky uloženy na 14 h a digestační bomby jsou zahřáty a udržovány při teplotě 90°C po dobu 1 h, po čemž následuje zvýšení teploty na 170°C na dobu 2 h. Po těchto třech hodinách jsou bomby na jednu hodinu ochlazeny.

Obsah každé nádoby se zředí do 10 ml s předvařenou destilovanou vodou. Roztok jenž je bez dřevních zbytků je přenesen do ICP hmotnostního spektrometru a měření probíhá za operačních podmínek, které jsou v Tab. 5. Celá tato procedura trvá přes 24 h.

5.6. Kalibrace v LA ICP MS

Existují jen malé pochybnosti, pro to aby LA nebyla atraktivní metodou pro přímé pevné vzorkování s ICP hmotnostní spektrometrií. Kvalitativní a polokvantitativní analýza je téměř rutina. Nicméně pro kvantitativní analýzu kalibrování zůstává výzvou v analýze početných různých druhů vzorků, jelikož není žádná univerzální metoda kalibrování pro všechny typy pevných vzorků (Russo et al., 2001).

Co se týče kalibrování v dendrochemických studiích, nejideálněji by se jevilo použití dřevních kalibračních standardů, které mají stejnou matici jako vzorkovaná dřevěná vlákna. Ale nevýhodou je, že prvková koncentrace uvnitř letokruhů je velmi proměnlivá, což je potenciální omezení v užití pevných dřevěných vzorků jako kalibračních standardů pro LA ICP MS. Watmough, Hutchinson a Evans v roce 1997 při výzkumu kontaminace červených javorů (*Acer rubrum* L.) použily před LAS neboli laserovým oblačním vzorkování tři stromová jádra a čtyři dřevěné sekce pro kalibraci, jenž byly postupně pískovány a po 10 s vypraný v 10% slabé kyselině HNO₃ a omytý deionizovanou destilovanou (dd) – H₂O (Watmough et al., 1998).

E.Hoffmann a kol. v roce 1994 konstatoval, že dřevní standardy pro kalibraci za použití LA nejsou dostupné. Proto ve svém výzkumu přimíchával prášek celulosy (Aldrich, Ca 20 mikron) ke standardním roztokům analytů a stlačoval to do pelet. Celulosa, jako hlavní složka dřeva je ve svém složení podobná nejvíce typům dřeva co se týče vodíku a kyslíku. Ale koncentrace uhlíku v dřevu jsou oproti koncentracím vodíku a kyslíku v celulose asi o 5 hmotnostních % vyšší. Proto pelety jsou připravovány smícháním prášku celulosy s uhlíkovým práškem (5 hmotnostními %) (Ringsdorf, supra čistý). Poté probíhá přidání multi prvkových standardních roztoků, následované sušením prášku a jeho mechanickým protřepáváním po dobu 20 minut.

Vzniklá směs o hmotnosti např. 1g je stlačována po dobu 5 minut za tlaku 8 barů do 10 mm pelety, jenž byla následně uvedena do laserového vzorkovače pro kalibraci. Pro vnitřní standardizaci byla užitá intenzita ¹²C. V každém případě byla dosažena relativní směrodatná odchylka RSD jejíž velikost je nižší než 10%. Kalibrační grafy jsou lineární v rozsahu zájmu.

Přesnost této kalibrace byla kontrolována jak laserovou ablací tak i roztokovou analýzou po digesci vzorku.

Kalibrace pro pevnou analýzu se provádí užitím celulosního přídatku s multiprvkovým standardním roztokem tak jako se užívá roztok scandia pro vnitřní standardizaci a digerováno stejným způsobem jako dřevní vzorky. Relativná standardní odchylka (R.S.D.) iontové intenzity, která byla naměřena v každém koncentračním množství byla menší než 10%.

Výsledky z analýzy dřeva získané pomocí LA ICP MS kalibrovány se syntetickými celulosními pelety a roztoky vzorků s rozloženým dřevem měřených pomocí ICP MS jsou v Tab. 7. Pro LA a roztokové vzorkování byly vzaty stejné části řezu. Detekční limit ^{208}Pb za použití LA ICP MS má hodnotu 0.03 $\mu\text{g/g}$. (Hoffmann et al., 1994).

Tabulka 7

Srovnání výsledku získaného pomocí ICP MS a LA ICP MS

Prvek	ICP MS ($\mu\text{g/g}$)	LA ICP MS ($\mu\text{g/g}$)
Pb	0.49 \pm 0.02	0.54 \pm 0.08

Část 6. Současný vývoj

Stanovení izotopických poměrů se stává stále více důležitým a to nejen v environmentální kontrole, ale i v geologickém výzkumu jako geochronologie, v biologii, přírodních vědách či pro kontrolu radioaktivního odpadu. Ve výzkumu spíše převažuje použití ICP hmotnostního spektrometru, ale vlivem výhod a značného rozvoje se přístroj LA ICP MS v dnešní době dostává stále více do popředí zájmu.

Byla by škoda nezmínit, že dříve a ještě dnes je jako rutinní technika pro stanovení izotopických poměrů používáno TIMS, ale stejně jako u ICP MS je tato metoda nahrazována LA ICP hmotnostním spektrometrem. Avšak i tato technika vykazuje určité nedostatky.

Významnější omezující vlastnost pro dosažení kvalitního měření izotopických poměrů byla pozorována v nestabilitě indukčně vázaného argonového plasmatu a samotném laserovém oblačním procesu. Proto se přibližně před 12 lety vývojové trendy zaměřily na zlepšení laserového ablačního procesu, na zvýšení stability plasmu, zlepšení vnosu ablatovaného materiálu do indukčně vázané plasmu a zvláště na vývoj přístrojů s multikolektory (MC) (např. "plasma 54", Neptun atd.) (Pickhardt et al., 2005)

6.1. Lasery

V tomto směru se klade velký důraz na typy laserových oblačních systémů, kterých bylo již mnoho vyzkoušeno. Rubínové lasery byly mezi prvními používanými pro ablací pevných materiálů. V současné době, kdy je na trhu několik různých typů pulsních laserů se nejčastěji využívají a experimentuje s pevnými Nd:YAG lasery (Russo et al., 2001) (např: CETAX LSX 200, LSX 500 a LSX 3000, Cetac Technologie, Omany, NE, USA; Merchantek LUV 266 nm laserová mikrosonda, UP 213, UP 266, UP 266 Makro z New Wave Research/Merchantek, Remont, CA, USA; VG mikrosonda II, Thermo Finnigan, Bremen Germany; Ablscope 213 nm, Biopic, Berlin, Germany) (Pickhardt et al., 2005), jelikož jsou relativně levné, nevyžadují velkou údržbu a lze je snadno zabudovat do malých komerčních systémů (Russo et al., 2001). Kromě těchto typů je na analytickém trhu prezentován excimer laserový ablační systém, který je s ještě dalšími „doma vyrobenými“ typy používán v několika laboratořích. V budoucnu bude probíhat jeho širší použití a to důvodem poskytnutím kratší vlnové délky a menších frakcionačních efektů. C. Pickhardt a kolektiv z výzkumného centra pro chemickou analýzu v Jülich v Německu konstatovaly, že frakcionační efekty izotopů olova a uranu způsobené rozostřením laserového paprsku během ablace na kráteru byly vyloučeny užitím aktivního fokusačního módu nebo lineárního skenovacího módu laserové ablace.

Pokud se ještě vrátíme k Nd:YAG laseru víme, že základní vlnová délka je v blízkosti IR –1064nm.

Ale dnes je pro laserovou ablační chemickou analýzu dosaženo jejího opticko frekvenčního dělení na vlnové délky 532, 355, 266 a 213 nm podle uvedeného pořadí.

6.2. Jednotlivé typy ICP MS

Dnes nejvíce po celém světě užívaný LA ICP hmotnostní spektrometry jsou MS s kvadrupólem (LA ICP QMS) bez kolizních cel (PQ II, VG-Elemental; Elan 6000, Perkin Elmer; Ultramas, Varian)

LA ICP QMS umožní měření izotopických poměrů s vnitřní přesností pro krátkodobé měření izotopického poměru od 0.2 do 1% relativní standardní odchylky (R.S.D.). Preciznost v měření izotopického poměru prvků vyskytujících se ve stopových množstvích za použití LA ICP QMS je omezeno například statistickým počítáním, které může být zlepšeno pomocí zvýšení integračního času (počet laserových výstřelů, opakující frekvence). Přístrojový vývoj v měření izotopického poměru pomocí ICP QMS s jediným iontovým detektorem dosáhl uvedením kolizní cely (CC) eliminovat molekulární ionty (ARX^+ , X= O, N, C, H, nebo Ar) pomocí iontově molekulových reakcí, jestliže pro příklad He/H₂ byl uveden do kolizní cely jako směs kolizního plynu.

Aplikace kolizní cely v LA ICP MS čili LA ICP CC MS má za následek větší iontový přenos zeslabováním kinetické energie iontů a zdokonalení v citlivosti a přesnosti při měření izotopických poměrů ve srovnání s LA ICP MS bez kolizní cely (CC). Ale veškeré výhody LA ICP CC MS silně poznamenává složitě ovládání. Příkladem může být požadavek časově náročného optimalizačního postupu a požadavek na nově utvořené molekulární ionty vytvořené pomocí kolizně indukčních reakcí. Tyto nevýhody způsobují, že LA ICP MS s kolizní celou není běžně využívána pro měření izotopických poměrů.

LA ICP MS s dvojnásobně zaostřujícím sektorovým polem čili ICP SFMS a s jediným iontovým kolektorem je výhodný pro precizní a přesné měření izotopických poměrů ve stopových a ultrastopových koncentračních úrovních analytu v pevném vzorku. LA ICP SFMS nabízí vyšší citlivost a při provozu v nízkém hmotnostním rozlišovacím módu ve srovnání s LA ICP QMS, což má za následek lepší preciznost v měření izotopických poměrů (0.1 RSD).

Nejlepší preciznost pro měření izotopických poměrů pomocí LA ICP MS s 0.005% RSD je možná užitím sektorového pole ICP MS s vícenásobnými iontovými kolektory (LA MC ICP MS) pro souběžné detekce hmotnostně oddělených iontových proudů.

V současnosti se na analytickém trhu vyskytují tři dvojitě fokusující sektorová pole nástrojů typu Nu plasma z Nu instrument (Nu instrument, Wrexham, UK) a typu Neptune z Thermo Elektron Co a

jedno fokusující sektorové pole ICP MS s kolizní celou, IsoSonda, z GV instruments (GV Instruments, Manchester,UK) (Pickhardt et al., 2005).

Část 7. Ekonomické hledisko

Všechny výše jmenované superlativy jsou zatíženy cenou instrumentace, cenou provozu přístroje a cenou nezbytného vybavení laboratoře. Nezanedbatelným faktem při využití jak ICP MS tak i LA ICP MS je kromě vysoké pořizovací ceny i vysoká cena chodu instrumentace. Náklady vznikají zejména velkou spotřebou argonu, spotřebou energie pro vlastní přístroj (obvykle tři jeho vakuová čerpadla zůstávají neustále v chodu) energie na chod klimatizace a ventilace laboratoře. I když tedy přístroj neměří, spotřebovává finance. Další náklady představují superčisté chemikálie a kyseliny, dále pak referenční materiály. V žádném měřeném experimentu, proceduře a sadě vzorků by neměl chybět odpovídající referenční materiál.

Poměrné náklady nejběžnějších spektrálních metod (plamenové atomové absorpční spektrometrie FAAS, AAS s grafitovou píčkou – GF AAS, optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem – ICP OES) a ICP MS na roční chod a relativní čas v počtu měsíců na zvládnutí techniky jsou uvedeny v tabulce 8. Tabulka je vytvořena pro ICP MS s kvadrupólovým analyzátozem čili ICP QMS. Čas na zvládnutí techniky i náklady na stanovení jsou nesrovnatelně větší pro ICP QMS než pro ostatní spektrální metody.

Tabulka 8

Roční náklady na provoz, relativní cena za stanovení 1 resp. n prvků, relativní čas na zvládnutí metody

Technika	FAAS	GF AAS	ICP OES	ICP MS
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 metody (měs.)	1	2	3	6

Závěr

Bakalářská práce shrnuje možnosti použití LA ICP MS pro analýzu izotopického složení Pb dřevní hmoty a uvádí konkrétní příklady těchto aplikací. Metoda je jedním z příkladů možností studia historických archivů deposice vybraných látek a má stále řadu výhod a možných aplikací, jelikož způsobila nebyvalý pokrok v prvkové a izotopové analýze a to nejen v dendrochemii, ale i v analýze ostatních přírodnin, tkání a tělních tekutin. Využití techniky zjednodušilo analýzu řady prvků a urychlilo analýzu ultrastopových koncentrací v řadě přírodních materiálů. K vlastnímu přístroji existuje řada přídavných zařízení, která umožňují odstranění interferenčních vlivů, zejména matričních, stanovení koncentrací v tuhých vzorcích. Řadu postupů (jako analýzu roztoků) je možno považovat za rutinní analytickou práci, využití přídavných zařízení, analýza izotopových poměrů a speciálních vzorků, např. silně mineralizovaných nebo organických, má stále ještě badatelský charakter.

Při aplikaci a to nejen v environmentální analýze je třeba mít na paměti finanční náročnost přístroje, která je spojena s jeho provozem, a proto je důležité nesnažit se aplikovat tuto techniku na všechny vzorky (jako např. na analýzu sodíku v přírodní vodě, zinku v odpadním kalu či manganu v půdě pokud se tyto prvky ve vzorcích vyskytují v koncentracích stovek $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a vyšších) ale zejména na speciální úlohy, jinak velmi obtížně řešitelné. Při rozhodování je nutné mít jasnou představu zejména o počtu a typu (kúrové kapsy, letokruhy) měřených vzorků, objemu analyzovaných roztoků, možnosti stanovení izotopických poměrů (např. jako v této studii v dřevní biomase), možnosti financování nejen vlastního provozu stroje při měření, ale i vývoje postupů, metodik a praxe, které povedou k dokonalému zvládnutí techniky. Způsob, jakým donutit uživatele práce na ICP MS, aby získané výsledky nekončily pouze v zásuvkách či nepublikovaných zprávách a aby množství a výjimečnost získaných dat nenahrazovaly důvtip a hypotézy, většinou prodejci přístroje nenabízejí (Mihaljevič et al., 2004).

Literatura:

1. Bellis D., McLeod C. W., Satake K. (2001): The potential of elemental and isotopic analysis of tree bark for discriminating sources of airborne lead contamination in the UK. – J. Environ. Monit., 3, 194 – 197
2. Bellis D., McLeod C. W., Satake K. (2002): Pb and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic analysis of a tree bark pocket near Sheffield, UK recording historical change in airborne pollution during the 20th Century. – The Science of the Total Environment 289, 169 – 176.
3. Bellis D., Satake K., Noda M., Nishimura N., McLeod C. W. (2002): Evaluation of the historical records of lead pollution in the annual growth rings and bark pockets of a 250-year-old *Quercus crispula* in Nikko. – The Science of the Total Environment 295, 91 – 100.
4. Bellis D., Satake K., McLeod C. W. (2004): A comparison of lead isotope ratios in the bark pockets and annual ring of two beech trees collected in Derbyshire and South Yorkshire, UK. – The Science of the Total Environment, 321, 105 – 113.
5. Durrant S. F., Ward N. I. (2005): Recent biological and environmental applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). – Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 20, 821 – 829.
6. Hoffmann E., Lüdke C., Scholze H., Stephanowitz H. (1994): Analytical investigations of tree rings by laser ablation ICP-MS. – Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 350, 253 – 259.
7. Košler J., Jelínek E., Pačesová M. (1997): Základy izotopové geologie a geochronologie – Radiogenní izotopy. – Vydavatelství Karolinum, Praha, 72 str.
8. Mihaljevič M., Strand L., Šebek O. (2004): Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. – Chemické listy, 98, 123 – 130.
9. Mokgalaka N. S., Gardea-Torresdey J. L. (Number2/2006): Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Principles and Applications. – Applied Spectroscopy Reviews, 41, 131 – 150.
10. Pickhardt C., Dietze H. J., Becker J. S. (2005): Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for direct isotope ratio measurements on solid samples. – International Journal of Mass Spectrometry, 242, 273 – 280.
11. Tommasini S., Gareth R. D., Elliott T. (2000): Lead isotope composition of tree rings as bio-geochemical tracers of heavy metal pollution: a reconnaissance study from Firenze, Italy. – Applied Geochemistry, 15, 891 – 900.
12. Watmough S. A., Hughes R. J., Evans R. D. (1998): Development of Solid Calibration Standards for Trace Elemental Analysis of Tree Rings by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry.
13. Watmough S. A., Hughes R. J., Hutchinson T. C. (1999): $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ Ratios in Tree rings as Monitor of Environmental Change, 33, 670 – 673.
14. <http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/861115-8FMpK7/>, 23.7.2006

