

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie



**STANOVENÍ IZOTOPICKÉHO SLOŽENÍ Pb
V PŮDÁCH**

LEAD ISOTOPIC RATIO DETERMINATION IN SOILS

**Bakalářská práce
studijního oboru Chemie životního prostředí**

Vlastislav Kotrč

Praha 2011

Vedoucí práce: prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, pod vedením školitele prof. RNDr. Martina Mihaljeviče, CSc., a že jsem všechny použité prameny řádně citoval. Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 26. května 2011

Vlastislav Kotrč

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat svému školiteli prof. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc. za nabídnuté téma a za rady a návrhy při sestavování bakalářské práce.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou olova v životním prostředí a popisuje vhodnou analytickou metodu pro stanovení izotopického složení olova v půdách. První část práce shrnuje nejdůležitější poznatky o olovu. Další část se zabývá metodikou sběru a přípravou vzorků půdy pro samotnou analýzu. Dále práce obsahuje podrobný popis analytické metody, v současné době pro stanovení izotopického složení půd nejčastěji používanou, tedy hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem. Vzhledem k tomu, že práce nemá výzkumný charakter, jsou v páté části na příkladu již provedeného výzkumu z oblasti Příbramska uvedeny výsledky a další možnosti využití této metody.

Klíčová slova: izotopické složení olova, půdy

Abstract

This bachelor thesis deals with the issue of lead in the environment, with its main focus being on describing the right analytical method for determining the isotopic composition of lead in soil. First part this thesis summarizes the most important characteristics and properties of lead. Next part is concerned with the methodology of collection and preparation of soil samples for the analysis itself. The thesis then contains detailed description of the analytical method, which is being currently the most used for determining the isotopic composition of soil – mass spectrometry with inductively coupled plasma. Since this is not a research thesis, in the fifth part, results of studies from the Příbram region are presented, alongside other possible uses of this method.

Key words: lead isotopic composition, soils

OBSAH

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ	6
1 ÚVOD	8
2 OLOVO	9
2.1 Výskyt olova v přírodě	10
2.2 Zdroje olova	11
2.3 Izotopy olova	12
2.4 Izotopy olova v půdě	14
3 ODBĚR VZORKŮ PŮD	15
3.1 Zpracování vzorků půd	15
3.2 Chemická analýza	16
3.3 Rozklad kyselinami	16
3.4 Referenční materiály	16
4 STANOVENÍ IZOTOPŮ OLOVA V PŮDÁCH	17
4.1 Hmotnostní spektrometrie s termální ionizací	17
4.2 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	17
4.3 Typy ICP–MS spektrometrů	18
4.4 Princip ICP–MS	19
4.5 Instrumentace ICP–MS	20
4.6 Interference v ICP–MS	23
5 PŘÍBRAMSKÁ OBLAST	25
5.1 Koncentrace olova v půdních profilech	26
5.2 Izotopické složení olova v půdních profilech	27
5.3 Původ a migrace antropogenního olova půdním profilem	29
6 ZÁVĚR	31
7 POUŽITÉ ZDROJE	32

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

APC	air pollution control
CRM	certifikovaný referenční materiál
FAAS	plamenová atomová absorpční spektrometrie
ICP Q–MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a kvadrupólovým analyzátozem
ICP–MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP SF–MS	hmotnostní spektrometr s magnetickým analyzátozem a indukčně vázaným plazmatem
LA	laserová ablace
LA–ICP–MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a laserovou ablací
PVC	polyvinylchlorid
ppb	parts per billion ($1 \cdot 10^{-9}$) – hmotnostní jednotka
ppt	parts per trillion ($1 \cdot 10^{-12}$) – hmotnostní jednotka
RF	radiofrekvenční generátor
RM	referenční materiál
RSD	relativní směrodatná odchylka
SRM NIST	standardní referenční materiál, National Institut of Standard and Technology
TEL	tetraethylolovo
TIMS	hmotnostní spektrometrie s termální ionizací

TOF–ICP–MS hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
a průletovým analyzátozem

WHO světová zdravotnická organizace

1 ÚVOD

Olovo (Pb) je přirozenou součástí zemské kůry, lidskou společností bylo ovšem po mnoho staletí vysoce využíváno a vzhledem k neekologickému chování, které je pro lidstvo tolik typické, se jeho koncentrace mnohonásobně zvýšily, a stalo se tak významnou součástí všech složek životního prostředí. Zvýšené koncentrace Pb v prostředí negativně ovlivnily kvalitu prostředí a samozřejmě také lidskou společnost. Sledování míry kontaminace Pb a zjištění jejích zdrojů a hledání vhodných náprav se stalo hlavním předmětem studií v mnoha oblastech.

Izotopické analýzy, které již dříve byly úspěšně aplikovány při geologických a archeologických výzkumech, našly své uplatnění při zjišťování zdrojů Pb ve všech složkách životního prostředí.

Vhodná metoda pro stanovení izotopických poměrů se ukázala být hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a kvadrupólovým analyzátozem, která splňuje veškeré technické parametry potřebné pro přesnou analýzu v rámci adekvátních finančních nároků.

Tato bakalářská práce popisuje možnosti využití této metody k určení zdrojů kontaminace půdy na základě studia izotopického složení, čehož je dosaženo srovnáním izotopických poměrů v půdních vzorcích s poměry naměřenými v antropogenních materiálech.

V této práci jsou shrnuty obecné vlastnosti Pb, jeho výskyt, zdroje a izotopy. Dále jsou uvedeny postupy při odběru a přípravě půdního vzorku a popis instrumentace vhodné analytické techniky (viz výše) používané pro stanovení izotopů Pb. Vzhledem k tomu, že tato práce nebyla zadána jako experimentální, jako konkrétní příklad aplikace této metody byla blíže uvedena studie půd z Příbramska.

2 OLOVO

Olovo je jedním z nejstarších známých kovů. Vzhledem k jeho dostupnosti a poměrně snadnému a technicky nepříliš náročnému zpracování se na dlouhou dobu stalo vysoce využívanou a prakticky nenahraditelnou surovinou. Archeologické nálezy ukázaly, že bylo známé již starověkým Řekům a Egypťanům, kteří využívali slitiny Pb s Cu. V době rozmachu římského impéria byly objeveny pokročilé technologie široce využívající Pb i jeho sloučeniny. Římané Pb používali při stavbě vodovodních potrubí, kanalizací a pro skladování vína. S objevem a následným používáním Pb jsou pevně spjaté i otravy tímto kovem. Staří Římané byli s Pb a jeho sloučeninami v úzkém kontaktu a uvědomovali si jeho jedovatost. Podceňovali ale účinek dlouhodobého působení menších dávek, které vedlo k chronickým otravám lidského organismu. Byla provedena řada studií, které odhalily vysoké koncentrace Pb v kostech Starých Římanů, což vedlo ke vzniku úvah o možném zániku římské civilizace v důsledku otravy Pb [1].

S dalším rozvojem lidské společnosti byly objeveny i nové možnosti využití Pb a jeho sloučenin. Prokázané toxické účinky a negativní vliv na lidský organismus, vedl v posledních letech k výraznému snížení využívání Pb [1].

Olovo je těžký, velmi dobře kujný kov stříbromodrého lesku. Používá se především ve sloučeninách. Jeho základní vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1.

Unikátní schopností Pb je pohlcovat škodlivé rentgenové záření. Této vlastnosti se využívá v jaderné energetice a v lékařství k odstiňování zdrojů tohoto záření [2].

chemická značka	Pb (lat. Plumbum)
atomové číslo	82
atomový poloměr	175 pm
hustota	11,34 g/cm ³

teplota tání	327 °C
teplota varu	1751 °C
skupenství	pevné
oxidační stavy	II, IV
elektronová konfigurace	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
relativní atomová hmotnost	207,2 g/mol
Paulingova elektronegativita	1,9 (II); 2,33 (IV)

Tab.1: Fyzikální a chemické vlastnosti Pb

2.1 Výskyt olova v přírodě

Olovo je nejrozšířenějším toxickým kovem, který se vyskytuje ve všech složkách životního prostředí. Nejdůležitější a zároveň nejrozšířenější rudou Pb je galenit (PbS), méně rozšířenější pak cerrusit (PbCO₃) a anglesit (PbSO₄) [3].

S Pb se setkáme v ovzduší, kde tvoří velmi významnou vzdušnou škodlivinu. Do ovzduší se přirozeně dostává ve formě prachu, kouře, aerosolů mořské vody a případně se uvolňuje během lesních požárů. Antropogenní emise Pb v ovzduší jsou mnohem významnější a dosahují až 17,5krát vyšších hodnot než zdroje přirozené. Prachové částice, na které se Pb v ovzduší váže, mohou být dešťovou vodou smyty do půdy, vody nebo mohou být usazeny na vegetaci. Přibližná doba setrvání Pb v atmosféře je asi 10 dní [3, 4].

Voda je dalším prostředím, kde se Pb vyskytuje. V neznečištěných vodách bývají koncentrace Pb poměrně nízké, to je způsobeno nízkou rozpustností sloučenin Pb. V mořské vodě se jeho množství pohybuje mezi 2 – 30 ppt, v řekách je průměrné množství 3 – 30 ppb. Hlavním zdrojem Pb ve vodním prostředí jsou odpady z průmyslové činnosti, vedlejším zdrojem kontaminace mořské vody jsou pak přítoky velkých řek. Olovo nacházející se ve vodách je velice škodlivé pro zde žijící zooplankton a zoobentos. Celkové koncentrace Pb v povrchových i podzemních vodách jsou relativně nízké a nepatří k hlavním zdrojům expozice. Světová zdravotnická organizace (WHO) snížila v roce 2010 právně daný limit pro Pb z 50 ppb na stávajících 10 ppb [4, 5, 6]. Atmosféra a hydrosféra představují dynamické rezervoáry a Pb v nich setrvává relativně krátce [7].

Nejvíce je Pb postižená půda, Pb jako poměrně stabilní prvek se pevně váže na půdní částice a velmi těžko se odstraňuje [8]. Do půdy se Pb dostává z primárních zdrojů emisí nebo kontaminací vzdušným Pb. Největší koncentrace Pb se vyskytují

v povrchových vrstvách, přesto také dochází k transportu do spodnějších půdních horizontů, především na zemědělsky obdělávaných půdách vlivem orby. Olovo má významný akumulací koeficient a k jeho hromadění kromě sedimentů a kalů dochází i v biomase. Půda je tedy velmi významným zdrojem expozice pro rostliny a živočichy, z kterých se Pb ve formě potravin dostává do lidského organismu. Expozice Pb vede při vysokých koncentracích v lidském organismu k poškození ledvin a jater, nervového a imunitního systému, červených krvinek, cév i svalstva [4, 8].

2.2 Zdroje olova

Olovo je jedním z nejvýznamnějších kontaminantů životního prostředí. Přirozeně se do prostředí uvolňuje z hornin a jejich minerálů. Přirozený vstup Pb do prostředí však není hlavním zdrojem Pb, mnohem významnější jsou jeho antropogenní vstupy, které dle výzkumů jsou až o 1 – 2 řády vyšší než přírodní zdroje.

Mezi významné antropogenní zdroje patří hutní a těžební průmysl. První tavicí technologie pro zpracování sulfidických rud s Pb–Ag slitinou byly objeveny před 5000 lety. Světová produkce se v této době odhadovala na 200 tun/rok. Produkce Pb dále stoupala a v období éry římské říše před 2000 lety již činila asi 80000 tun/rok. V období průmyslové revoluce na počátku 20. století došlo k nárůstu až na milion tun/rok. Mezi léty 1920 – 2000 bylo vytěženo 300 milionů tun Pb. V současné době má těžba Pb vzrůstající tendenci v rozvojových zemích, ve vyspělých státech dochází k jejímu postupnému útlumu.

Dalšími zdroji je spalování fosilních paliv (ropa, uhlí) a komunálního odpadu. Olovo je také součástí minerálních hnojiv a do půdy se často dostává z aplikovaných čistírenských kalů. K úniku dochází při skladování starých automobilových baterií a při používání barev [7, 9].

Velice významným zdrojem antropogenního Pb byl olovnatý benzín, který se začal používat v roce 1940. Obr. 1 ukazuje hlavní zdroje přispívající ke kontaminaci prostředí. Do olovnatých benzínů se jako antidektonační činidlo přidávalo tetraethyl-olovo (TEL), jehož rozkladné produkty byly z výfukových plynů motorových vozidel rozptýlovány do ovzduší. S přibývajícím počtem automobilů poháněných olovnatým benzínem se především v průmyslových aglomeracích a velkoměstech prudce zvýšila produkce aerosolů sloučenin Pb. V letech 1960 – 1970 se olovnatý benzín

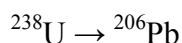
stal nejvýznamnějším zdrojem znečištění ovzduší na světě. Zdravotní studie ukázaly, že vdechování aerosolů s takto vysokým obsahem Pb má velmi negativní vliv na lidské zdraví, a proto se začal obsah TEL v pohonných hmotách postupně snižovat. V současnosti se olovnatý benzín používá v rozvojových zemích, ve vyspělých státech Evropy a v USA se od jeho používání již upustilo. V České republice platí zákaz používání olovnatého benzínu od 1.1.2001 [3, 9].



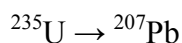
Obr. 1: Nejzávažnější environmentální zdroje Pb [10]

2.3 Izotopy olova

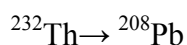
Olovo se v životním prostředí vyskytuje ve čtyřech stabilních izotopech. Jsou to ^{204}Pb (1,4 %), ^{206}Pb (24,1 %), ^{207}Pb (22,1 %), ^{208}Pb (52,4 %). Pouze ^{204}Pb je zástupce Pb neradiogenního původu, ostatní izotopy jsou konečné produkty rozpadových řad:



$$(t_{1/2} = 4,5 \times 10^9 \text{ let}; \lambda = 1,55 \times 10^{-10}/\text{rok})$$



$$(t_{1/2} = 0,7 \times 10^9 \text{ let}; \lambda = 9,85 \times 10^{-10}/\text{rok})$$



$$(t_{1/2} = 14,01 \times 10^9 \text{ let}; \lambda = 0,49 \times 10^{-10}/\text{rok})$$

kde $t_{1/2}$ je poločas rozpadu a λ je rozpadová konstanta [9, 11, 12]

Množství jednotlivých izotopů ve vzorcích rud a minerálů závisí na jejich počátečním zastoupení v jejich mateřských izotopech, na stáří systému a na mísení, k němuž dochází během remobilizace a metamorfozy.

Analýzy izotopického složení Pb jako produktu radioaktivního rozpadu některých prvků se využívá pro stanovení stáří hornin, pro hledání nalezišť nerostných surovin a své využití má i v archeologickém výzkumu kde zjišťuje původ nálezů. V důsledku velkého zvýšení kontaminace životního prostředí antropogenním Pb v minulém století se rozdílné poměry izotopů Pb začaly používat k vysledování zdrojů znečištění prostředí. Pro environmentální účely se především využívají poměry izotopů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, protože tyto poměry vykazují největší rozdíly [13].

Sledování zdrojů znečištění prostřednictvím rozdílných poměrů izotopů Pb bylo úspěšně použito ve studiích zabývajících se jezerními sedimenty [14], v půdách [13], ve vzorcích sněhu a ledu [15], v rašelině [16], letokruzích [17].

Významnost jednotlivých antropogenních zdrojů Pb se lišila v různých časových obdobích a oblastech působení. V minulosti byla nejvýznamnějším zdrojem těžba olovnatých rud a následné hutní zpracování. Odpady vznikající při těchto činnostech jako jsou strusky, hutní popílký, důlní odpady a další vykazují zvýšené hodnoty Pb (poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ je v jejich případě 1,165 – 1,177) [13]. S nástupem spalování uhlí především v tepelných elektrárnách na počátku 20. století, dochází k promíchání s emisemi Pb z průmyslové výroby. To způsobilo, že původně přirozený poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se stává více radiogenní, což dokazuje hodnota ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,17$), která je nižší než hodnoty naměřené v minulosti [13].

V ČR se poměr izotopů Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) v černém uhlí pohybuje v rozmezí hodnot 1,167 – 1,234 a v hnědém uhlí 1,172 – 1,24 [18].

Zavedení olovnatého benzínu v Evropě v 50. letech 20. století přineslo prudký pokles atmosférického poměru izotopů Pb $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ [19]. Izotopové složení olovnatého benzínu závisí na složení rud Pb. Celosvětově se v Pb rudách poměry $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ pohybují v rozmezí hodnot 16,0 – 18,5 a poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ mezi v rozmezí 1,19 – 1,25 [20]. Rudy z některých oblastí tomuto rozmezí ale výrazně neodpovídají. Výjimkou jsou rudy Pb z oblasti Broken Hill v Austrálii, které se vyznačují velice nízkými poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ – (1,03 – 1,10). Naopak vyšší poměry vykazují rudy Pb z ložisek oblasti Mississippi Valley v USA, kde poměry $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

odpovídají hodnotám větším než 20,0 a poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ odpovídají hodnotám 1,31 – 1,35 [19].

2.4 Izotopy olova v půdě

Půdy představují přírodní rezervoár, ve kterém Pb setrvává po dlouhou dobu a velice těžko se odstraňuje. Olovo vyskytující se v půdách pochází z přirozených přírodních procesů, vlivem lidské činnosti dochází i k antropogenní kontaminaci. Antropogenní kontaminace představuje především v městských a průmyslových oblastech velmi závažný problém.

Antropogenní Pb se oproti přírodnímu vyznačuje nižším izotopickým poměrem ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) [20].

Chaw (1970) patřil k prvním vědcům, který zaznamenal izotopické rozdíly v půdě. Ve své studii půd vyskytujících se v blízkosti silnic si všimnul rozdílů v izotopických poměrech vzorků odebraných z různé hloubky. Vrchní vrstvy obsahovaly největší koncentrace Pb a zjištěné izotopické poměry odpovídaly poměrům olověných aditiv v benzínu, který se ve zkoumané oblasti používal.

Studie izotopů Pb v půdách se staly velice významnou pomůckou nejen pro zjišťování původu Pb, ale jsou také využívány pro poznání migrace Pb půdním profilem [21].

3 ODBĚR VZORKŮ PŮD

Půda patří ke složitým objektům, které se v životním prostředí často vzorkují. Tyto vlastnosti vyžadují mnoho různých způsobů průzkumu, a proto nelze stanovit nebo doporučit žádnou univerzální metodu studie půd. Na druhé straně, jak již bylo zmíněno, je půda systémem relativně stabilním, což při programech dlouhodobého sledování umožňuje stanovit relativně dlouhou časovou periodu vzorkování.

Základem odběru vzorků je kopaná půdní sonda. Její rozměry bývají asi 1×1 m a hloubka by měla dosahovat matečné horniny. Účel půdních sond spočívá v poznání půdního profilu, tedy svislého řezu půdou. Ze stěn kopané půdní sondy se prostřednictvím vhodného jádrového vzorkovače odebírají reprezentativní vzorky jednotlivých horizontů. Postup odběru je vždy od spodních horizontů nahoru k povrchu. Vzorky s nižší vlhkostí lze ukládat v papírových pytlích, vzorky s vyšší vlhkostí se ukládají v uzavíratelných plastových pytlích a jsou transportovány do laboratoře, kde dochází k jejich úpravě a následné analýze.

Během odběru je nutné odebrat dostatečné množství vzorku, aby stačilo pro provedení kvartace, homogenizace a případně i pro opakování laboratorních analýz [22, 23].

3.1 Zpracování vzorků půd

Odebrané vzorky jsou v laboratorním prostředí vysušeny a prosety na zrna o velikosti menší než 2 mm. Prosetá zrna jsou dále mechanicky rozrušována drcením a mletím na požadovanou velikost.

Drcení je postupné zmenšování velikosti zrn tlakem nebo nárazem na zrna o velikosti okolo 1 mm. K drcení se nejčastěji používají čelistové, válcové či kuželové drtiče.

K podrcení a rozetření vzorku na analytickou jemnost se využívají laboratorní kulové nebo planetové mlýnky. Pokud je hmotnost základního vzorku pro následnou chemickou analýzu příliš vysoká, je zredukována tzv. kvartací [22].

3.2 Chemická analýza

Pro stanovení izotopických poměrů Pb v půdním vzorku je nutné získaný a mechanicky upravený pevný vzorek převést mineralizací do roztoku. V chemicko-analytické praxi se pro mineralizaci nejčastěji používají anorganické kyseliny.

3.3 Rozklad kyselinami

Rozklad se provádí v otevřeném tlakovém systému, kdy je pevný vzorek umístěn v platinové či teflonové misce/kelímku uzavřené víčkem a za tepla je rozpouštěn směsí anorganických kyselin. Nejběžněji se využívá HF, která rozpouští silikát a HClO₄ zvyšující teplotu varu azeotropické směsi s HF. Pro rozklad mohou být použity také HNO₃, HCl, H₂SO₄, H₃BO₃. Dále se rozklad může provádět v uzavřeném tlakovém systému v autoklávech nebo mikrovlnných troubách.

3.4 Referenční materiály

Naměřené hodnoty i při dodržení předepsaných laboratorních postupů nemusí být vždy správné. Je tedy nutné si správnost výsledků ověřit pomocí referenčních materiálů (RM) a certifikovaných referenčních materiálů (CRM). RM a CRM jsou vzorky s certifikovaným obsahem stanovovaných složek a jejich hodnoty jsou tabelovány. Porovnáním naměřených hodnot s tabelovanými hodnotami RM a CRM se zjistí zda jsou provedená měření skutečně správná [22].

4 STANOVENÍ IZOTOPŮ OLOVA V PŮDÁCH

Analýzy izotopů Pb se ukázaly být vysoce efektivním nástrojem nejen pro zjištění míry zamoření, ale především pro vysledování zdrojů kontaminace tímto těžkým kovem. Měření izotopických poměrů se provádí buď hmotnostní spektrometrií s termální ionizací (TIMS) nebo hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP–MS). V dalším textu bude o těchto analytických technikách pojednáno více [24].

4.1 Hmotnostní spektrometrie s termální ionizací

Analytická technika TIMS byla donedávna hlavním nástrojem pro měření izotopických poměrů v prostředí. Vyznačovala se precizností a přesností měření se směrodatnou odchylkou (RSD ~ 0,001 – 0,01 %). Náročná chemická příprava, optimalizace přístroje během měření a ionizace vzorku zásadně zvyšuje časovou, technickou a pochopitelně i finanční náročnost techniky. Proto se v poslední době začaly provádět analýzy prostřednictvím techniky ICP–MS [24, 25].

4.2 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP–MS je analytická hmotnostní technika kombinující ICP (Inductively Coupled Plasma – indukčně vázané plazma) jako zdroj kladně nabitých částic a hmotnostní spektrometrii (MS – Mass Spectrometry), která tyto částice detekuje.

První ICP spektrometry se začaly konstruovat již před více než 25 lety. Původně měly sloužit pro potřebu geologickým, oceánografickým a ekologickým laboratořím. V průběhu let však našly své uplatnění i v průmyslu, medicíně na akademických pracovištích všeho druhu a staly se prakticky nepostradatelnými pro mnoho laboratoří provádějících anorganickou prvkovou analýzu.

Technika ICP–MS nedosahuje takové přesnosti jako měření technikou TIMS, což je zapříčiněno postupnou analýzou jednotlivých hmot. Nicméně přesnost stanovení izotopických poměrů je postačující. Výhody techniky ICP–MS, které ji upřednostnily před technikou TIMS, je rychlost analýzy, velmi nízké detekční limity (na úrovni ng.l^{-1} a u některých prvků pg.l^{-1}), zjednodušená příprava vzorků, nižší náklady na analýzu i pořizovací cena spektrometru [26].

4.3 Typy ICP–MS spektrometrů

Hmotnostních spektrometrů s ICP rozlišujeme několik typů, které se od sebe liší rychlostí analýzy, přesností měření, technickou a finanční náročností a parametrem rozlišení – R.

$$R = m / \Delta m$$

(kde m = nominální hodnota měřené hmotnosti; Δm = šířka píku v 5 % jeho výšky)

Parametr rozlišení vykazuje schopnost přístroje rozlišit dvě vedle sebe ležící hmotnosti.

V komerčních přístrojích se nejčastěji používají hmotnostní spektrometry s levnějšími kvadrupólovými analyzátory (ICP Q–MS). Původně byl zkonstruován pro analýzy větších hmotností, ale dnes se běžně využívá pro měření izotopických poměrů. ICP Q–MS se vyznačuje horším parametrem rozlišení ($R \sim 200\text{--}300$) a nižší citlivostí techniky. Při jejich měření vykazuje větší odchylku ($\text{RSD} \sim 0,1\text{--}0,5 \%$). Stávající přesnost je ale dostačující pro měření izotopických poměrů Pb v ekologických průzkumech [27].

Hmotnostní spektrometr s magnetickým analyzátorem ICP SF–MS má podstatně vyšší parametr rozlišení oproti ICP Q–MS ($R > 10000$). K dalším výhodám patří vyšší citlivost techniky, nižší rozsah interferencí a detekčních limitů a snížená hluchost během provozu. Většímu rozšíření ICP SF–MS spektrometrů brání vysoká finanční náročnost provozu [27].

Hmotnostní spektrometr s průletovým analyzátorem (TOF–ICP–MS) umožňuje rychlou a efektivní analýzu. Zaznamenává simultánně celé spektrum bez nutnosti redukovat detekční limity. Dodává kompletní informace o složení vzorku a umožňuje následné matematické korekce interferencí, aniž by došlo k přeměně vzorků.

TOF–ICP–MS dokáže během hodiny zanalyzovat až 120 vzorků při plném rozsahu elementů (Be–U) s vysokou přesností měření (RSD pod 0,1 %). Při měření poměrů izotopů se tak dostaneme až na úroveň statistických rozptylů daných pro jednotlivé izotopy. Poměr izotopů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ má přesnost měření 0,71 % a jeho statistický limit je 0,60 %, Poměr izotopů $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ má přesnost měření 0,56 % a jeho statistický limit je 0,52 %). TOF–ICP–MS spektrometry prokazují řadu výhod zlepšujících a zefektivňujících analýzy. Vzhledem k ICP Q–MS jsou technicky mnohem jednodušší a jejich momentální vysoká cena je dána především drahou elektronikou, u které se v budoucnosti očekává výrazné zlevnění [28].

Kombinací laserové ablace s ICP–MS vznikla nová technika která se uplatnila při analýze hlavních vedlejších i stopových prvků v pevných materiálech. Laserová ablace (LA) – neboli technika vaporizace vzorku laserovým paprskem je založená na povrchové destrukci analyzovaného materiálu. Technika je vhodná pro přímou analýzu pevných vzorků, kdy převedení na roztok není žádoucí nebo nelze uskutečnit. Laserová ablace umožňuje analýzu velice malých vzorků a lze díky této metodě získat různé informace o prvkovém složení analyzovaného vzorku.

LA–ICP–MS je vhodná pro analýzu přírodních (biologických nebo geologických) i antropogenních materiálů (kovů či slitin). K výhodám patří možnost provedení rychlé přímé analýzy bez nutné mineralizace či další chemické úpravě. Nevýhodou této metody stanovení je problematická kalibrace, ztráty částic během transportu a měnící se účinnost ablace v závislosti na fyzikálních vlastnostech materiálu – (teplota tání, teplota varu, tepelná vodivost, transmitance) [26, 29].

4.4 Princip ICP–MS

Na aerosol přeměněný vzorek je pomocí nosného plynu (argonu) transportován do plazmového zdroje v jehož plazmatu dojde k vysušení aerosolu, odpaření rozpouštědla a následně k atomizaci a ionizaci vzorku. Malým otvorem poté ionty vstupují do vakuového prostoru s iontovou optikou, kvadrupólovým hmotnostním filtrem a elektronásobičovým detektorem. Úlohou iontové optiky je rozostření iontového svazku, tak aby obešel pohlcovač fotonů (destička v ose přístroje chránící detektor před dopadem fotonů) a poté ho opět zaostří. V kvadrupólovém filtru jsou prošlé ionty rozkmitány, že při určitém napětí a frekvenci radiových vln na elektrodách kvad-

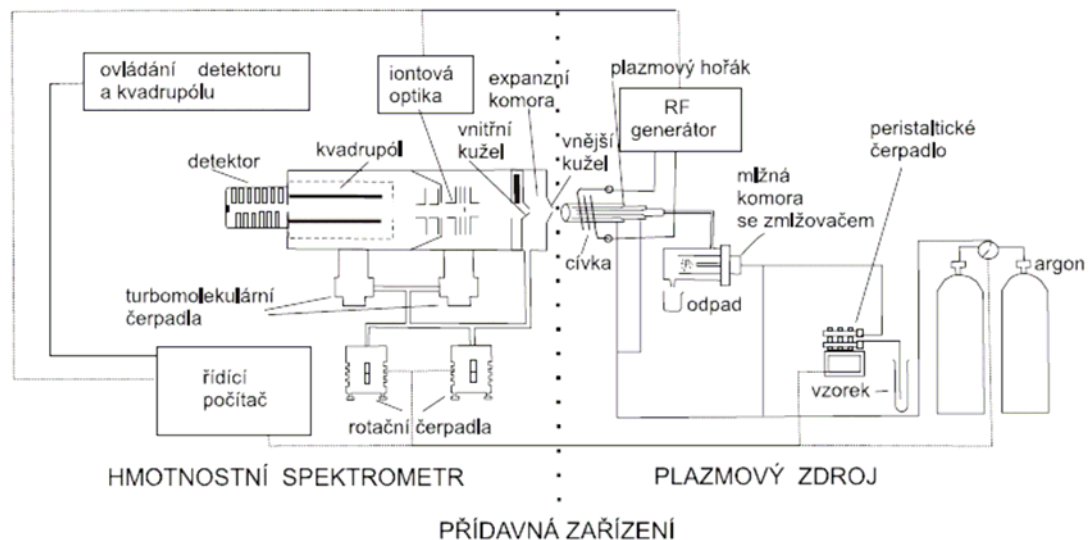
rupólu projdou pouze ionty o určitém poměru m/z (podíl hmotnosti a náboje). Ionty s jiným poměrem m/z se vybijí na tyčích kvadrupólu nebo jsou odčerpány čerpadly ze spektrometru. Ionty, které prošly kvadrupólem v elektronásobiči vybudí signál, který je zesílen a elektronicky zpracován. Napětí na elektrodách kvadrupólového filtru je možné snadno měnit, můžeme tedy vpouštět na detektor ionty o různém m/z . Výsledkem stanovení je hmotnostní spektrum – závislost odezvy detektoru (intenzity iontového proudu) na hodnotě m/z [26, 30].

4.5 Instrumentace ICP–MS

Zásadním krokem pro vznik přístroje bylo umožnění pohybu nabitých iontů z plazmatu umístěného v prostředí atmosférického tlaku do detektoru iontů, který se nachází v prostředí s vysokým vakuem. Takovéto spojení umožňuje konstrukce přístroje znázorněná na obr. 2.

Hlavní části ICP–MS jsou u různých typů spektrometrů podobné. Při zmlžování vzorků je spektrometr sestaven takto:

- peristaltické vícekanálové čerpadlo pro vzorek, přísávání porovnávacího prvku a odsávání odpadu
- zmlžovač a zmlžovací komora
- plazmová hlavice s přívody Ar, cívka a RF generátor pro ICP
- dynamicky vakuovaný meziprostor
- iontová optika
- kvadrupólový analyzátor
- iontový detektor
- ostatní (počítač, řídicí systém, chladicí a ventilační příslušenství)



Obr. 2 Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem

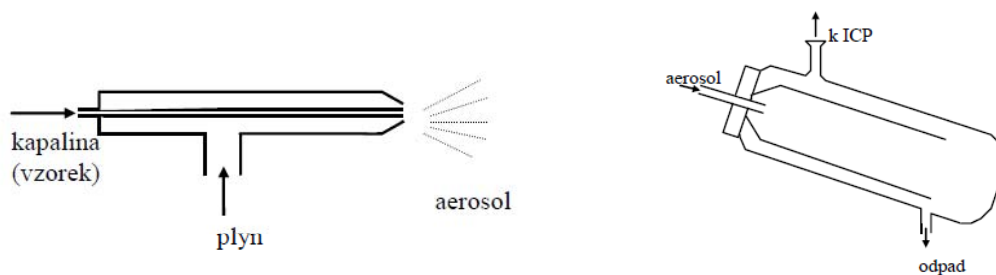
Plazmový zdroj a expanzní komora – tzv. přechodná část – tvoří základní součásti přístroje. Vlastní hmotnostní spektrometr je pak tvořen iontovou optikou, kvadrupólem a detektorem. Pohyb v plazmě vznikajících iontů směrem do analyzátoru umožňuje odčerpání vzduchu ze všech zmíněných součástí hmotnostního spektrometru. Zároveň dojde k odstranění rušivých vlivů částic vzduchu na vlastní stanovení.

Plazmový zdroj je tvořen radiofrekvenčním generátorem (RF) a indukční cívkou, plazmovým hořákem, mlžnou komorou a zmlžovačem [26, 30].

4.5.1 Zmlžovač a zmlžovací komora

Zmlžovač (nebulizér) v kombinaci s mlžnou komorou je zdrojem aerosolu, na který je převeden roztok analyzovaného vzorku. Vznik aerosolu je způsoben kinetickou energií pracovního plynu (argonu), který vytéká z trysky mnohem větší rychlostí než kapalina. Zmlžovačů existuje několik typů, výběr toho vhodného závisí na spotřebě vzorku, charakteru aerosolu, vlastnostech roztoku či suspenze. K nejběžněji používaným zmlžovačům patří skleněný koncentrický zmlžovač, který je zobrazen na obr. 3.

Ideální aerosol by měl obsahovat částice s průměrem menším než 10 μm a úzkou distribucí velikostí. K získání tohoto aerosolu slouží mlžná komora. Schéma mlžné komory je zobrazeno na obr. 3. Její funkcí je zabránit pronikání velkých kapek do aerosolu. Nejčastěji se používá dvouplášťová Scottova mlžná komora [30].



Obr. 3 Koncentrický zmlžovač a dvouplášťová Scottova mlžná komora

4.5.2 Expanzní komora

Meziprostor ICP–MS neboli spojení mezi plazmatem a spektrometrem je tvořeno expanzní komorou, která je od okolního prostředí ohraničena dvěma děliči tlaku – kovovými kužely (převážně z niklu nebo platiny). Materiál děličů tlaku musí mít dobrou tepelnou vodivost a musí být inertní vůči používaným rozpouštědlům. Tlakový gradient vznikající na obou stranách děliče tlaku vytváří paprsek ionizovaných částic, který následně vstupuje do spektrometru [26].

4.5.3 Kvadrupólový analyzátor

Kvadrupólový analyzátor neboli iontový filtr je používán ve většině přístrojů ICP–MS. Konstrukčně se jedná o čtyři kovové tyče (nejčastěji z molybdenu) hyperbolického nebo kruhového průřezu, které jsou připojeny ke zdrojům stejnosměrného a střídavého napětí U a V . Ionty, které vlétnou do prostoru mezi tyčemi, se dostanou do střídavého elektrického pole a začnou oscilovat. Při vhodné volbě velikosti napětí projdou analyzátozem pouze ionty se specifickým poměrem hmotnosti a náboje m/z . Zařízení se tedy chová jako filtr nastavený na určitou hodnotu poměru m/z a změnami vkládaných napětí je možné nechat projít filtrem postupně ionty v celém rozsahu hodnot m/z [26, 31].

4.5.4 Detektor iontů

Pro detekci a kvantifikaci počtu dopadlých iontů se v ICP–MS nejčastěji využívá vícekanálový elektronásobič. Jeho funkce je obdobná jako u klasického fotonásobiče a spočívá v mnohonásobném zesílení elektrického signálu, vzniklého dopadem měřeného iontu na měrnou plošku (obvykle polovodivý oxid Pb), na kterou je vložen elektrický potenciál o velikosti přibližně -3 kV. Dopadem pozitivně nabitého iontu dojde k vypuzení velkého počtu tzv. sekundárních elektronů, které jsou dále směro-

vány elektrickým polem k dalším elektrodám a znovu zesilovány, až je na výstupu detektoru získán měřitelný elektrický proud.

Proměření celého zadaného spektra iontů se opakuje 100 – 1000× a výsledný signál je počítán jako průměr ze všech těchto měření. Stejným způsobem probíhá i kalibrace přístroje, kdy jsou proměřovány standardní roztoky o známé koncentraci měřených prvků a na základě velikosti signálů těchto standardů jsou finálně vypočteny koncentrace měřených prvků v analyzovaných vzorcích [31].

4.6 Interference v ICP–MS

Interference představují nežádoucí vlivy, které ovlivňují správné stanovení koncentrace analytu. U ICP–MS nám stanovení ovlivňují spektrální interference, dané překryvem izobarických iontů ve spektru a interference nespektrální, které způsobuje složení matrice.

4.6.1 Spektrální interference

Spektrální interference jsou vyvolávány prvky matrice či nosného plynu spojených do polyatomových částic. Tyto interferující částice vznikají kombinací Ar, O, C, N, H a dalších. Dále jsou nežádoucí interference vyvolávány přítomností chloridů, síranů a fosforečnanů. Interference způsobují, že některé částice (např. Ar^+ s hmotnostní jednotkou 40) jsou během detekce v hmotnostním spektru přeskakovány, aby se zátěž detektoru snížila na minimum. Tím dochází ke komplikacím při stanovení (izotopů K, Ca, ^{56}Fe , ^{80}Se). Některé izobarické interference (např. $^{204}\text{Pb}^+$ který interferuje s $^{204}\text{Hg}^+$) lze odstranit počítačovým výpočtem korekčního faktoru interferujícího izotopu. Další problém přichází s tvorbou iontů, které nesou dva náboje, protože tyto ionty se v hmotnostním spektru projevují s poloviční nominální hodnotou. To znamená, že se tyto ionty projevují na pozicích jež odpovídají jiným iontům. Tato nepříjemnost se dá naštěstí odstranit vhodným nastavením podmínek měření.

Jako prevenci proti vzniku nežádoucích se jako základní rozpouštědlo používá roztok HNO_3 (1–5%), který zajistí potřebnou iontovou stabilitu.

4.6.2 Nespektrální interference

Nespektrální interference, (především potlačování signálu) vzniká v důsledku činnosti matričních prvků, které snižují energetické poměry a tedy i ionizační rovnováhy v plazmatu. Platí, že signál izotopově lehkého analytu v izotopově těžké matici je potlačen více než signál izotopově těžšího analytu v matici izotopově lehké.

Potlačit jednotlivé interferující vlivy lze třemi způsoby:

1. Měřením pomocí externího standardu neboli metodou standardního přídatku, ta během měření zajišťuje pro standard i vzorek stejné podmínky.
2. Pomocí interního standardu, to je izotop díky kterému může systém přístroje opravovat výchyly v naměřených koncentracích analytů, které vznikly v důsledku nestability systému v měřeném čase. Jako interní standard musí být zvolen prvek, který se v měřeném vzorku nevyskytuje, dobře se ionizuje a má podobnou hmotnost jako analyzované prvky. Takovýmto interním standardem je velice často ^{115}In , ^{45}Sc , ^{209}Bi nebo ^{103}Rh .
3. Metoda izotopického ředění, k jejíž aplikaci je potřeba dvou izotopů, které interferenci nepodléhají a zároveň jedním z nich je izotop analyzovaného prvku. Náročnost této metody je kompenzována přesnými výsledky při analýze prvků s vysokou náročností na přesnost stanovení [26].

5 PŘÍBRAMSKÁ OBLAST

V 70. letech minulého století došlo v Čechách, ale i v celé Evropě vlivem vysoké míry antropogenní činnosti k největší kontaminaci prostředí Pb v historii lidstva.

V České republice je Pb nejvíce exponovanou oblastí, především vlivem metalurgie Pb jednoznačně Příbramsko. Těžba, zpracování Pb v podobě hornictví a pozdější hutnictví zde má téměř tisíciletou tradici. V roce 1786 byl založen ve Lhotě u Příbrami moderní hutní závod (dnes Kovohutě Příbram a.s.). Do roku 1972 se zde provádělo zpracování Pb–Ag rud těžených v Příbramském rudném revíru. V roce 1970 se zpracovalo 26 tisíc tun Pb, a emise do ovzduší dosahovaly až 600 tun Pb/rok, v důsledku chybějících emisních filtrů [8]. Od roku 1972 bylo zpracování rud nahrazeno recyklací olověných akumulátorů, které obsahovaly PVC. Při recyklaci docházelo k tavení akumulátorů, při čemž však vznikl chlorid olovnatý a ten následně odcházel do vzduchu. Zavedení modernějších technologií v 80. letech minulého století přineslo výrazné snížení emisí, které jsou dnes již na nulové hodnotě. Enormní množství v minulosti emitovaného Pb se ale výrazně projevilo na kontaminaci půd v okolí metalurgického závodu [32].

O studiu složení půd v okolí příbramského hutního závodu byla publikována řada prací. Např. Ettler, V. [et al.]. (2002) provedli studii, při níž se odebíraly vzorky z půdních profilů, které byly následně analyzovány pro zjištění koncentrací Pb a poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ pomocí hmotnostního spektrometru ICP Q–MS. Za účelem objasnění původu, distribuce a mobility Pb ve studovaných půdních profilech byly provedeny izotopické analýzy i na dalších materiálech; metalurgické strusky, APC rezidua z hutních činností, podloží zkoumaných půdních profilů, galenitu z příbramského dolu a popílku ze spalování benzínu.

Odebrány byly celkem 4 půdní profily (S1–S4) ze dvou měřených oblastí, které se lokalizovaly na základě různé vzdálenosti od komínu hutního závodu s přihlédnutím k převažujícímu směru proudění větru, geologii podloží a typu půd, které se v dané oblasti vyskytují. Na obou měřených lokalitách byly vzorky odebírány až do hloubky minerálního horizontu C.

Více kontaminované půdní profily S1 a S2 vzniklé na vulkanosedimentárních horninách se nacházely 1 km JV od hutního závodu ve směru převládajícího proudění větru. Profil S1 představoval lesní půdu, profil S2 půdu obdělávanou. Vzdálenost mezi profily byla 20 m.

Méně kontaminované půdní profily S3 a S4 vznikly z kambizemě a nacházely se 3 km SV od hutního závodu proti převládajícímu směru proudění větru. Profil S3 představoval lesní půdu, profil S4 půdu obdělávanou. Vzdálenost mezi oběma profily byla opět 20 m.

Postup při odběru vzorků a jejich mechanickém zpracování byl popsán v kap. 3. 0,2 g suchého vzorku převedeno na minerální roztok rozpuštěním ve směsi 10 ml HF a 0,5 ml HClO₄. Po odpaření do sucha se postup zopakoval tentokrát se směsí 5 ml HF a 0,5 ml HClO₄, aby došlo k úplnému odstranění Si ze vzorku. Rezidua se posléze rozpustila ve 2 ml HNO₃ a naředila se na celkový objem 100 ml. Ostatní zkoumané materiály byly na minerální roztok převedeny stejným způsobem, pouze se lišila počáteční hmotnost rozpouštěného materiálu.

Izotopická analýza Pb byla provedena jednotlivě metodou ICP Q–MS přístrojem PlasmaQuad 3 vyrobeného britskou firmou VQ Elemental sledující hmoty ²⁰⁶Pb a ²⁰⁷Pb. Před měřením nového vzorku byla vždy provedena kalibrace proti kalibračnímu standardu SRM NIST 981, aby se eliminovala možnost nepřesnosti měření. Přesnost měření byla zajištěna porovnáním výsledků s referenčními materiály AGV–2 a BCR–2 [13].

5.1 Koncentrace olova v půdních profilech

V úplně rozložených vzorcích se stanovila celková koncentrace Pb pomocí FAAS typu Varian SpectrAA 200 HT za standardních analytických podmínek.

Zjištěné koncentrace Pb ve studovaných půdách znázorňuje obr. 4. Patrná je závislost míry jejich kontaminace na charakteru půdy (lesní/obdělávaná) a jejich poloze

vzhledem k hutnímu závodu. Půdní profily S1 a S2 vzorkované v blízkosti hutního závodu mají vyšší koncentrace Pb oproti profilům S3 a S4 ze vzdálenější oblasti. Maximální koncentrace byla naměřena v podpovrchovém horizontu lesního profilu S1 a její hodnota byla $35300 \text{ mg Pb}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Porovnáním lesních a obdělávaných půd byla zjištěna vyšší schopnost imobilizace Pb v lesních půdách, ve kterých naměřené koncentrace byly až o dva řády vyšší než v půdách obdělávaných. Tyto hodnoty jsou dány silnější vazbou Pb na organickou hmotu u lesních půd a agrární činností, probíhající na půdách obdělávaných.

U všech studovaných půdních profilů byly stanoveny i koncentrace Pb v podložních horninách. Ty u více kontaminovaných profilů S1 a S2 obsahovaly relativně vysokou koncentraci $96,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ oproti profilům S3 a S4 kde naměřená koncentrace byla mnohem nižší $2,50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [13].

5.2 Izotopické složení olova v půdních profilech

Studie izotopického složení Pb v jednotlivých profilech ukázala rozdílné vlastnosti mezi lesní a obdělávanou půdou. Změřené izotopické poměry jednotlivých půdních profilů jsou znázorněny na obr. 4. Pro zjištění zdrojů Pb byly naměřené hodnoty poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v půdních vzorcích porovnány s hodnotami poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ naměřenými u antropogenních materiálů. Naměřené hodnoty antropogenních materiálů jsou uvedeny v tabulce 2.

V lesním profilu S1 dosahují hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,17$ v povrchovém horizontu, které odpovídají hodnotám naměřeným ve strusce ze zpracovávání autobaterií. V podpovrchovém minerálním horizontu A₁ se hodnota poměru zvýšila: ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,174$). Zvýšená hodnota by mohla souviset s dřívějším tavením autobaterií. Minerální horizont C vykazuje snížené hodnoty, ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,166$), to ukazuje, že Pb, které se vyskytuje v tomto horizontu, pochází z tavení rudy.

Profil S2 (polní půda) vykazuje mnohem stabilnější chování. Hodnoty poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v jednotlivých půdních horizontech pohybují v rozmezí hodnot 1,169 – 1,171. Při porovnání s hodnotami antropogenních materiálů, zjistíme, že Pb nacházející se v tomto profilu pochází ze zpracovávání autobaterií.

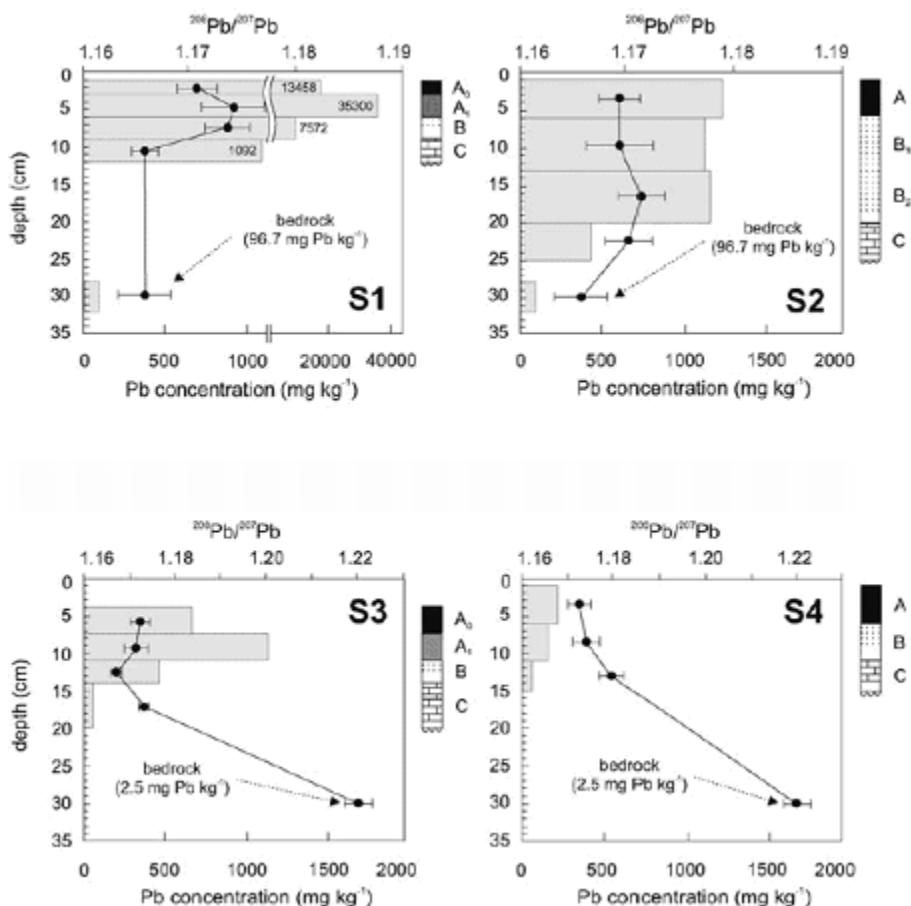
Méně znečištěné půdní profily S3 a S4 se od profilů S1 a S2 významně liší izotopickým vývojem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. V lesním profilu S3 se v povrchových vrstvách namě-

řily hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,172$. Pokud tento poměr porovnáme s hodnotami referenčních materiálů, dojdeme k závěru, že půda je kontaminovaná Pb pocházejícím z tavení autobaterií. S klesající hloubkou se poměr izotopu snížil až k hodnotě $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,167$, což odpovídá převážejícímu vlivu metalurgické činnosti. V hloubce 14 cm a níže se poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ výrazně zvyšoval. To nás vede k domněnce, že v tomto půdním horizontu je výrazně nižší podíl antropogenního Pb. Podobné vlastnosti vykazoval i půdní profil S4. Obdělávaná půda vykazovala relativně homogenní izotopické složení. Jako hlavní zdroj kontaminace se pokládá tavení autobaterií.

Podloží z obou odběrových míst ukázalo velký rozdíl v hodnotách $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Podloží půdních profilů S1 a S2 vykazovalo hodnoty ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,166$), to při porovnání s hodnotami referenčních materiálů ukazuje, že zde vyskytující se Pb pochází ze zpracování rud. Hodnoty podloží profilů S3 a S4 vykazaly hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,220$ odpovídají přírodnímu Pb [13].

Materiál	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	
	hodnota	RSD (%)
struska ze zpracování rudy	1,165	0,3
struska z druhotného zpracování autobaterií	1,169	0,3
APC rezidua ze zpracování rudy	1,167	0,2
APC rezidua ze zpracování autobaterií	1,177	0,2
galenit z příbramských dolů	1,164	0,2
popílek ze spalování benzínu (Letenský tunel)	1,135	0,1

Tab. 2 Poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ antropogenních materiálů



Obr. 4 Koncentrace Pb a izotopický poměr ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) v měřených půdních profilech.

5.3 Původ a migrace antropogenního olova půdním profilem

Relativní podíl antropogenních zdrojů Pb v jednotlivých půdních horizontech a zjištění do jaké hloubky v půdním profilu Pb proniklo se zjišťuje použitím binárního modelu, který navrhnul F. Monna.

$$X_A = \frac{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_{\text{vzorek}} - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_B}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_A - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)_B} \cdot 100 \%$$

kde X_A = % podíl antropogenního Pb ve vzorku

$(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{vzorek}}$ = izotopické složení Pb ve vzorku

$(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_B$ = izotopické složení Pb v podloží

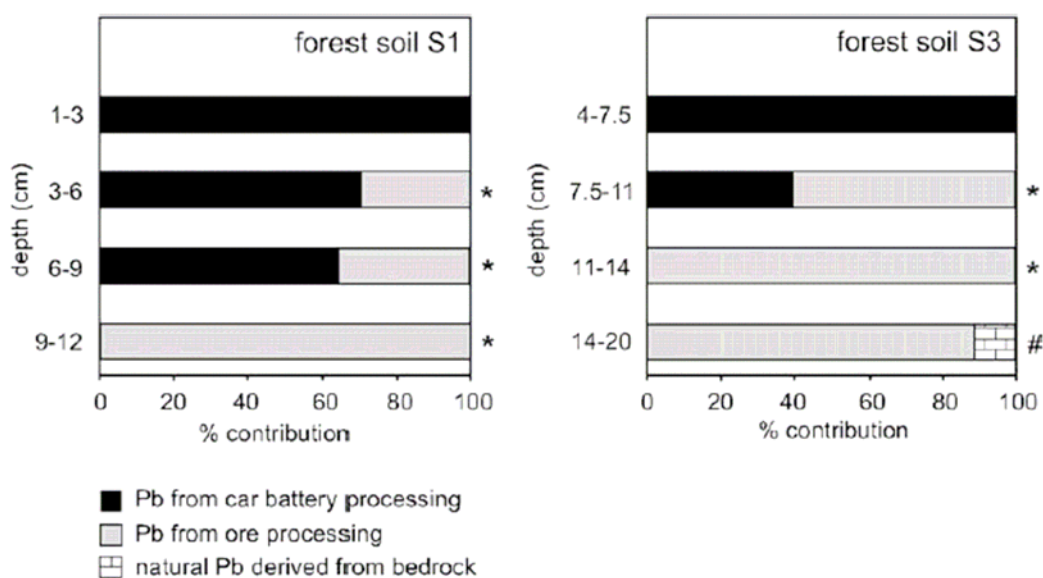
$(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_A$ = izotopické složení Pb v kontaminující látce.

Binární model je vhodným nástrojem pro zjištění příspěvku jednotlivých zdrojů pouze pokud jsou hodnoty jednotlivých poměrů významně odlišné. V práci Ettler, V.

[et al.]. (2002) byl binární model použit k vyhodnocení procentuálního podílu Pb z recyklace autobaterií a ze zpracování rud způsobujících kontaminaci půd na profily S1 a S3. Je to z toho důvodu, že lesní půdy mají oproti zemědělsky upravovaným půdám přirozený vývoj půdních horizontů.

Měření ukázalo, že Pb z recyklace autobaterií se vyskytuje v povrchových horizontech. Ve spodnějších půdních horizontech má dominantní vliv Pb pocházející ze zpracování rud. Odhady procentuálního podílu Pb z jednotlivých antropogenních zdrojů se využily pro zjištění do jaké hloubky v půdním profilu proniklo Pb pocházející z recyklace autobaterií.

Během své třicetileté expozice mezi lety 1972 – 2002 proniklo v lesním profilu S1 do hloubky 9 cm a v lesním profilu S3 do hloubky 11 cm (viz obr. 5) Roční míra penetrace v půdách tedy vychází 0,3 cm pro lesní profil S1 a 0,36 cm pro lesní profil S3 [13].



Obr. 5 Procentuální podíl jednotlivých zdrojů Pb

6 ZÁVĚR

Koncentrace Pb v životním prostředí se výrazně zvýšily vlivem zvyšující se míry antropogenní činnosti, zejména ve druhé polovině 20. století. Půda je ze všech prostředí nejvíce zatížena kontaminací Pb z důvodu velmi pevných vazeb, které s půdními částicemi vytváří.

Ke zjištění míry kontaminace a jejích zdrojů z půdních vzorků lze použít více metod, nicméně jako relativně levná a přitom dostatečně přesná metodou byla vyhodnocena metoda hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a kvadrupólovým analyzátozem (ICP Q–MS), a proto byl popisu jejích vlastností a možností věnován větší prostor.

Tyto vlastnosti a možnosti byly následně ilustrovány na již provedené studii vzorků půd z Příbramska. Na základě analýzy izotopického složení a následného porovnání hodnot naměřených ve vzorcích s antropogenními materiály bylo zjištěno, že převažujícím zdrojem kontaminace půd byla v nejsvrchnější vrstvě půd recyklace olověných akumulátorů, zatímco ve vrstvách hlubších se prokázal převažující vliv zpracovávání olověných rud.

7 POUŽITÉ ZDROJE

- [1] Navrátil, T. ; Rohovec, J. 2006. Těžká minulost jednoho z těžkých kovů. *Vesmír* [online]. Zář 2006, č. 85 [cit. 2011-05-15]. Dostupné z WWW: <<http://vesmir.cz/clanek/olovo>>
- [2] Lukeš, I. 2009. *Systematická anorganická chemie*. 1. vyd. Karolinum. 2009. ISBN 978-80-246-1614-8
- [3] *Integrovaný registr znečišťování: Olovo a jeho sloučeniny*. 2011. Praha: Ministerstvo životního prostředí ČR, 2011 [cit. 2011-04-30]. Dostupné z WWW: <http://www.irz.cz/repository/latky/olovo_a_jeho_slouceniny.pdf>.
- [4] Moldan, B. 2006. *Ekologická dimenze udržitelného rozvoje*. 1. vyd. Karolinum. 2006. ISBN 80-246-0246-6
- [5] Bouška, V. [et al.]. 1980. *Geochemie*. 1. vyd. Academia Praha. 1980.
- [6] *Water treatment solutions: Lead and water: reaction mechanisms, environmental impacts and health effects*. 2011. Delft, 2011 [cit. 2011-05-04]. Dostupné z WWW: <<http://www.lenntech.com/periodic/water/lead/lead-and-water.htm>>.
- [7] Mihaljevič, M. ; Moldan, B. 2000. *Otázky biogeochemie*. 1. vyd. Karolinum. 2000. ISBN 80-246-0035-8
- [8] Matyáš, J. ; Mihaljevič, M. 2011. *Olovo je všude. Na Příbramsku uděláte z jehličí brok do pušky*. Lidové noviny, 2011 [cit. 2011-03-18]. Dostupné z WWW: <http://www.lidovky.cz/olovo-je-vsude-na-pribramsku-udelate-z-jehlici-brok-do-pusky-plg-/ln_veda.asp?c=A110316_201808_ln_veda_kim>.
- [9] Komárek, M. [et al.]. 2008. *Lead isotopes in environment science: A review*. Environment International. 2008. 34 : 562–577

- [10] Stejskal, K. 2008. Bakalářská práce. *Syntéza thiolových sloučenin u modelových rostlin exponovaných toxickým těžkým kovům*. Brno. 2008
- [11] Neiser, J. ; Holý, M. ; Vidlák, J. 1993. *Geochemie*. 1. vyd. Ostravská univerzita. 1993. ISBN 80-7042-709-4
- [12] Zajděl, A. N. 1970. *Spektrální analýza*. 1. vyd. Praha. 1970.
- [13] Ettler, V. ; Mihaljevič, M. ; Komárek, M. 2004. *ICP–MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution*. Anal Bioanal Chem. 2004. 378 : 311–7.
- [14] Renberg, I. [et al.]. 2002. *Stable lead isotopes and lake sediments – a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history*. Sci Total Environ. 2002. 292 : 45–54.
- [15] Rosman, K. J. R. 2000. *A two century of lead isotopes in high altitude Alpine snow and ice*. Earth Planet Sci Lett. 2000. 176 : 413–24.
- [16] Novák, M. [et al.]. 2003. *Origin of lead in eight European peat bogs determined from isotope ratios, strengths, and operation times of Regina pollution sources*. Environ Sci Technol. 2003. 37 : 437–45
- [17] Watmough, S. A. 1999. *Monitoring historical changes in soil and atmospheric trace metal levels by dendrochemical analysis*. Environ Pollut. 1999. 106 : 391–403
- [18] Mihaljevič, M... [et al.]. 2009. *Isotopic composition of lead in Czech coals*. International Journal of Coal Geology. 2009. 78 : 38–46.
- [19] Doe, B. R. ; Delevaux, M. H. 1972. *Source of lead in Southeast Missouri galena ores*. Econ Geol. 1972. 67 : 409–25
- [20] Hansmann, W. ; Köppel, V. 2000. *Lead isotopes as tracers of pollutant in soils*. Chem Geol. 2000. 171 : 123–44.
- [21] Kadaníková, A. 2006. Diplomová práce. *Izotopické poměry a koncentrace olova v archeologických vzorcích z vybraných lokalit a historických období*. Praha. 2006
- [22] Šebek, O. ; Mihaljevič, M. ; Strnad, L. 2008. Odběry a příprava geologických vzorků, referenční materiály v geologii. In: *Moderní analytické metody v geologii*. Univerzita Karlova. 2008. 5–14. Dostupné z WWW:

- <<http://vscht.cz/anl/paci/PAC/prezentace/Moderni%20analyticke%20metody%20v%20geologii.pdf>>
- [23] *Učebnice remediačních technologií*. 2010. Zlín: FT UTB. 2010 [cit. 2011-05-08]. Dostupné z WWW:
<<http://ucebnice.remediace.cz/default.asp?oid=03020100000&fid=140>>.
- [24] Marguá, E. 2007. *Precise and accurate determination of lead isotope ratios in mining wastes by ICP-QMS as a tool to identify their source*. *Talanta*. 2007. 73 : 700–709
- [25] Mueller, P. ; Vervoort J. 2011. *Thermal ionization mass spectrometry*. Northfield: The Science Education Resource Center at Carlton College. 2011 [cit. 2011-04-22]. Dostupné z WWW:
<http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/TIMS.html>.
- [26] Mihaljevič, M. ; Strnad, L. ; Šebek, O. 2004. *Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii*. *Chem. listy*. 2004. 98 : 123–130
- [27] Strnad, L. ; Mihaljevič, M. ; Šebek, L. 2008. *Aplikace Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geovědách*. In: *Moderní analytické metody v geologii*. Univerzita Karlova. 2008. Univerzita Karlova. 2008. 45–56. Dostupné z WWW:
<<http://vscht.cz/anl/paci/PAC/prezentace/Moderni%20analyticke%20metody%20v%20geologii.pdf>>
- [28] Černohorský, T. 2010. *Nové možnosti v prvkové analýze založené na Time of Flight ICP-MS spektrometrii*. Pardubice: Univerzita Pardubice. 2010. Dostupné z WWW: <http://www.rmi.cz/editor/image/analytika/pdf_cz_83.pdf>.
- [29] Evans analytical group. 2011. *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS)*. [cit. 2011-04-25]. Dostupné z WWW:
<http://www.eaglabs.com/techniques/analytical_techniques/la_icp_ms.php>.
- [30] Mestek, O. 2010. *Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. 2010. Dostupné z WWW:
<http://www.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_ICP-MS_2010.pdf>

[31] *Wikipedia.org*. Inductively coupled plasma mass spectrometry. [cit. 2011-03-16]. Dostupné z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/ICP-MS>>.

[32] Kárník, T. ; Kryštofová, D. 2010. *Metalurgie olova v České republice a nejlepší dostupné technologie z hlediska IPPC*. VŠB–TU OSTRAVA. 2010 [cit. 2011-04-11]. Dostupné z WWW: <<http://www.metal2010.com/data/metal2000/sbornik/papers/634.pdf>>