

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

Fakulta přírodovědecká

Katedra analytické chemie

ATOMOVÁ SPEKTROMETRIE V ARCHEOLOGII

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor práce:

Jana Bohunská

Studijní obor:

B 1407 Chemie

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. David Milde, Ph.D.

Olomouc 2011

SOUHRN

Tato bakalářská práce se zaměřuje na metody atomové spektrometrie a jejich využití v analýze archeologických objektů. V první části práce jsou uvedeny objekty, které mohou mít archeologický význam, a jejich charakteristika. Další část je věnovaná metodám atomové spektrometrie, u kterých dochází k přechodům valenčních elektronů. Jsou zde popsány principy a části přístrojů. Poslední část obsahuje praktické příklady možného využití některých metod atomové spektrometrie v analýze archeologických objektů.

SUMMARY

This thesis focuses on the methods of atomic spectrometry and their usage in the analysis of archaeological objects. In the first part of this work the objects that can have some archaeological importance, and their characteristics are introduced. Another section is devoted to methods of atomic spectrometry in which transitions of valence electrons happen. There are also described the principles and instruments. The last section provides practical examples of possible usage of some methods of atomic spectrometry in the analysis of archaeological objects.

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou v seznamu použité literatury.

Souhlasím s tím, že práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry analytické chemie, Přírodovědecké fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne 9.5.2011

.....

Děkuji svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Davidu Mildemu, Ph.D. za cenné rady, připomínky a čas, který mi věnoval při psaní bakalářské práce.

Rovněž bych ráda poděkovala mé rodině a mému příteli za jejich podporu po celou dobu mého studia.

Obsah

1. ÚVOD	1
2. ARCHEOLOGICKÉ OBJEKTY	2
2.1 Přírodní materiály	2
2.2 Barviva	3
2.3 Textilie.....	4
2.4 Obrazy.....	4
2.5 Písemný materiál	4
2.6 Sklo.....	4
2.7 Keramika	5
2.8 Kámen	5
2.9 Kovy.....	6
2.10 Některé starověké pozůstatky.....	7
2.11 Chemické látky vyskytující se v některých archeologických objektech	8
2.11.1 Proteiny	8
2.11.2 Lipidy	8
2.11.3 Sacharidy	8
2.11.4 Nukleové kyseliny.....	9
2.11.5 Přírodní pryskyřice.....	9
2.11.6 Syntetické polymery	9
3. ATOMOVÁ SPEKTROMETRIE	10
3.1 Atomová absorpční spektrometrie (AAS).....	11
3.1.1 Zdroje záření.....	12
3.1.2 Optický systém	14
3.1.3 Atomizátor.....	14
3.1.4 Monochromátor	14
3.1.5 Detektor	15
3.1.6 AAS s atomizací v plameni (FA AAS)	16
3.1.7 AAS s elektrotermickou atomizací.....	17
3.1.8 Generování těkavých sloučenin v AAS	19
3.1.9 Interference matrice	19

3.2	<i>Optická emisní spektrometrie (OES)</i>	20
3.2.1	Plamenová fotometrie	21
3.2.2	Spektrografie	22
3.2.3	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).....	23
3.3	<i>Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)</i>	25
3.3.1	Zavádění vzorku.....	26
3.3.2	Spojení ICP a MS.....	27
3.3.3	Hmotnostní analyzátory	27
3.3.4	Detekce iontů	28
3.3.5	Interference.....	28
3.4	<i>Atomová fluorescenční spektrometrie (AFS)</i>	28
4.	APLIKACE ATOMOVÉ SPEKTROMETRIE V ANALÝZE ARCHEOLOGICKÝCH OBJEKTŮ	31
4.1	<i>Keramika</i>	31
4.2	<i>Sklo</i>	32
4.3	<i>Kámen</i>	33
4.4	<i>Písemný materiál</i>	34
4.5	<i>Obrazy</i>	34
4.6	<i>Kovy</i>	35
4.7	<i>Mumie</i>	36
5.	ZÁVĚR	37
6.	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	38
7.	SEZNAM ZKRATEK	40

1. ÚVOD

Archeologie je věda, která zkoumá lidskou minulost na základě hmotných památek, jež za sebou zanechali lidé¹. Hlavním cílem práce archeologů je studium artefaktů, což jsou předměty používané, upravované a vytvářené lidmi².

Mezi základní archeologické otázky patří identifikace předmětů (z čeho jsou vyrobeny), jejich původ, výrobní technologie, datum výroby, pravost předmětů. Důležitý faktor v archeologii je získání informací z nalezených předmětů (kamenných nástrojů, střepů keramiky, skla), které mohou být užitečné k odvození původu, výrobních procesů, i chemického složení. Také se sledují vztahy mezi složením artefaktu a chemickými vlastnostmi některých surovin podílejících se na jejich výrobě³.

Odpovědi na tyto otázky mohou poskytnout analytické instrumentální techniky. Tato práce se zaměřuje pouze na metody atomové spektrometrie, při kterých dochází k přechodům valenčních elektronů. Během 20. a 30. let 20. století přinesl rozvoj instrumentálních technik (např. OES) nové analytické metody použitelné pro archeologické výzkumy³.

2. ARCHEOLOGICKÉ OBJEKTY

2.1 Přírodní materiály

Kosti a skořápky jsou tvrdé, odolné a složité materiály, které tvoří kostru těl zvířat. Kost tvoří kostru všech obratlovců a některých bezobratlých mořských živočichů. Skořápka je hlavní složka exoskeletu mnoha mořských bezobratlých živočichů, také tvoří obal ptačích vajec. Oba tyto materiály se skládají ze strukturní soustavy tvořené základními organickými látkami protkanými s bioanorganickými materiály, známé jako biominerály⁴.

Kůže

Kůže zvířat dlouhou dobu sloužila jako oděv a ochrana lidí. Skládá se z kolagenu a keratinu. Takový materiál vyžaduje proces uchování pro jeho použití a činění je běžná chemická procedura pro konzervování kůže⁵.

Zuby

Zuby jsou tvrdé, kuželovité struktury začleněné do čelistí, obratlovců je používají k rozmělnění potravy. Vnitřní vrstva se skládá ze zuboviny, vnější vrstva zubu obsahuje méně kolagenu a organických látek než zubovina a je to nejtvrďší látka produkovaná živočichy⁴.

Slonovina

Slonovina tvoří kly nebo zuby savců. Vyznačuje se relativní tvrdostí, smetanově-bílou barvou. Může být vyřezávaná, mechanicky tvarovaná a její povrch může být uhlazený do vysokého lesku⁴. Byla používána pro výrobu dekorativních a praktických předmětů⁵.

Rohy

Roh je tvrdý organický materiál, který utváří rohy a kopyta mnoha savců. Roh se skládá hlavně z následných vrstev keratinu (vláknitá, složitá bílkovina)⁴.

Parohy

Parohy jsou kostnaté materiály tvořící pár výčnělků na hlavách zvířat jelenů, sobů, losů, které opadají každý rok. Mají složení podobné rohům⁴.

Kosti

Kosti se vyznačují svojí nízkou váhou a pevností. Kost se skládá ze dvou hlavních částí: vnější vrstva z tvrdé pevné hmoty tvořící obal kosti a vnitřní vrstva je tvořená houbovitou pórovitou tkání⁴.

Dřevo

Dřevo se využívalo z rostlinných zdrojů na výrobu mnoha předmětů, zejména nábytku. Skládá se z celulosy (40 – 45 %), hemicelulosy (20 – 30 %) a ligninu (20 – 30 %)⁵.

2.2 Barviva

Barviva, také se vyskytující pod názvem barvicí hmoty, jsou intenzivně barevné, rozpustné organické látky užívané k udělení barvy vláknitým materiálům. Látka se považuje za barvivo tehdy, když předávaná barva je poměrně stálá a odolná vůči blednutí a zmizení⁴.

Barviva můžeme rozdělovat podle chemické struktury, barvy, způsobu vazby na daný materiál, fyzikálních znaků⁶.

Všechny barvy používané v minulosti byly přírodního původu, většina byla získávána z rostlin, některé ze zvířat. Od devatenáctého století se začaly syntetizovat umělá barviva⁴.

Příkladem rostlinných zdrojů jsou mořena barvířská, brazilské dřevo, heřmánek, rohovník obecný, kaštan, řebříček obecný, fikus. Do skupiny zvířecích zdrojů se řadí košenila, sépie obecná, ostranka^{4,6}.

Barviva se využívají v rozsáhlé škále muzejních objektů, např. obrazů, textilií, keramiky⁵.

Starověká barviva

Starověká barviva můžeme dělit do tří hlavních skupin: přímá barviva, mořidlová barviva, kypová barviva.

Většina starověkých barviv je identifikována, když jsou stále napojená, nebo poté co byla odstraněna (např. extrakcí) z obarvených nití a textilních látek. Mezi metody používané k charakterizaci barviv náleží infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací, Ramanova spektrometrie, chromatografické techniky⁴.

2.3 Textilie

Vlákna se používají v mnoha artefaktech, zejména textiliích. Jsou vyráběna z přírodních i syntetických materiálů. Len, konopí, bavlna, juta a ramie jako celulosová vlákna jsou tvořeny z přírodních zdrojů. Mezi syntetická vlákna na bázi celulosy patří viskózové hedvábí a acetát celulosy. Vlna a hedvábí jsou vlákna z živočišných zdrojů⁵.

2.4 Obrazy

V obrazech je obsaženo velké kulturní dědictví. Hlavní vrstva obrazu bylo plátno, dřevo nebo stěna. Jako plátno byly využity bavlna, konopí, hedvábí, lněná tkanina. Obecně malovaný povrch se skládá ze dvou vrstev. Spodní vrstva, známá jako základní nátěrová barva, je vrstva, na níž je kresba dána dříve než se nanáší barva a působí jako bariéra mezi barvou a podložkou⁵.

2.5 Písemný materiál

Důležitou roli v našem kulturním dědictví hrají rukopisy, knihy a další historické dokumenty. Typy materiálů se s časem výrazně změnily. Používal se papyrus, pergamen, papír^{4,5}.

2.6 Sklo

Sklo je amorfní pevná látka, která se rozsáhle využívala na výrobu objektů kulturního dědictví⁵. Když se zahřeje směs křemičitého písku a sody, směs se roztaví na skleněnou formu. Ochlazením získáme pevné sklo daného tvaru. Pevné sklo je extrémně tuhé, průhledné, je nepropustné pro kapaliny, je chemicky rezistentní, není krystalické⁷. Proto je sklo vhodné pro výrobu užitkových artefaktů, jako jsou nádoby pro tuhé látky a kapaliny, ozdobné a dekorativní předměty⁴.

2.7 Keramika

Výroba keramiky je jedna ze starších a rozsáhlých lidských činností. Pomocí podrobné analýzy technologické stránky (např. pálení), vlastností (např. velikost, tvar, barva) lze odvodit složitost výrobního procesu, který se používal. Chemické a mineralogické složení keramické směsi je jedním z parametrů k charakterizaci výrobního procesu a tím i identifikaci určité společnosti či civilizace⁸.

Keramika se vyrábí ze směsi jílu, ostatních pevných látek (plniv) a vody. Tato směs jílu a plniv je formována do požadovaného tvaru, suší se, poté se zahřeje na konečnou teplotu (nad 700 °C) a získáme keramiku. Keramika má obecně velkou tvrdost, lehkost, chemickou odolnost a žáruvzdornost. Její nevýhodou je křehkost⁷. Mezi fyzikální vlastnosti používané pro popis keramických materiálů patří pórovitost, průsvitnost, pevnost a barva⁴.

Běžné keramické materiály⁴

Terakota je nejjednodušší a nejhrubší druh keramiky, lehký, velmi pórovitý, má typické červené zbarvení terakoty, která se pálí při teplotě pod 850 °C.

Hliněné zboží se vyrábí ze stejné keramické směsi jako terakota, ale zahřívá se na vyšší teplotu (nad 950 °C). Je více sklovité, méně pórovité než terakota a je matné.

Kamenina je velmi silný keramický materiál, který se pálí při vysoké teplotě (1200-1300 °C). Tato vysoká teplota způsobuje docela rozsáhlé skelnatění a relativně nízkou pórovitost.

Porcelán je nejsilnější keramický materiál. Vyrábí se z kaolínu při teplotě nad 1300 °C.

2.8 Kámen

Velké množství různých druhů kamenů našlo uplatnění při výrobě mnoha historických objektů, např. sochy, stavební kámen, šperky, archeologické artefakty. Kameny mohou být tvořeny širokou řadou minerálů⁵. Minerály patří mezi hlavní složky zemské kůry. Mají dané chemické složení a typickou krystalovou strukturu⁴. Krystalické látky se skládají z atomů, seskupených v přesném tvaru. Existují i minerály, jež mají stejné chemické složení, ale jejich atomy jsou různě sestavené a tvoří různé druhy krystalů⁹. Mezi minerály patří např. vápenec,

mramor, křemenec, mastek, pigmenty (jsou intenzivně zbarvené a jemné práškovité tuhé látky, sloužící k obarvení jiných materiálů), brusiva a drahokamy⁴.

Drahokamy

Drahokamy jsou minerály, horniny a zpevněné materiály organického původu, které broušením a leštěním získají vizuální půvab a jsou odolné a vzácné⁴. Lze je identifikovat a charakterizovat řadou fyzikálních vlastností. Pokud to jsou minerály, zaměřujeme se hlavně na krystalovou strukturu, ale i na hustotu, tvrdost, barvu a jiné fyzikální vlastnosti^{4,10}.

Mezi archeologicky významné drahokamy patří diamant, smaragd, nefrit, rubín a safír, tyrkys^{4,10}.

Příkladem využití drahokamů je výroba šperků, ozdobných kamenů, broušených nádob¹⁰.

2.9 Kovy

Kovy se užívaly na výrobu mnoha historických artefaktů, jako jsou mince a nástroje⁵. Kovy patří do skupiny chemických prvků mající stejné fyzikální a chemické vlastnosti. Mají kovový lesk, jejich hladké povrchy odrážejí dopadající světlo, jsou tvárné a kujné. Pokud jsou vystaveny vnějším silám, spíše se deformují, než rozbijí⁴.

V důsledku geologických a přírodních procesů zvětrávání se kovy vyskytují ve vysokých koncentracích v geologických ložiscích obvykle uváděných jako rudy. V rudách jsou kovy obvykle v kombinaci s jinými prvky, zejména s kyslíkem, sírou, uhlíkem a křemíkem⁴. Daný kov se může izolovat z vytěžené rudy obsahující tento kov⁵.

Zahříváním kovů ve směsi s jinými kovy, i nekovy, nad jejich bod tání se vytvoří nové materiály známé jako slitiny, které mají kovové vlastnosti, ale fyzikální vlastnosti slitin se liší od vlastností jednotlivých kovů⁴.

Starověké kovy a slitiny

Měď je načervenalý, měkký, kujný a tvárný kov, výborný tepelný a elektrický vodič, může se snadno tvarovat pomocí pracovních technik za studena nebo horka^{4,11}.

Železo je v chemicky čisté podobě lesklý, bílý, měkký kov, kujný a tažný, není ušlechtilý a snadno se slučuje s kyslíkem a rezaví^{4,11}.

Zlato je měkký, nažloutlý, kujný, ušlechtilý kov, který je výborným vodičem¹¹. Je inertní materiál, nereaguje s většinou chemikálií a v přírodě se vyskytuje v kovovém stavu zvaném ryzí zlato⁴. Používá se na výrobu šperků a mincí, nebo do obrazových rámu⁵.

Stříbro je světle šedý, velmi tvárný, kujný, měkký ušlechtilý kov, v přírodě se vyskytuje jak v kovové podobě, tak i ve formě rud, vyznačuje se výbornou vodivostí tepla a elektřiny^{4,11,12}.

Olovo je měkký, tvárný, velmi jedovatý kov⁴. Je slabý tepelný a elektrický vodič¹¹.

Cín je stříbrolesklý kov, dobře kujný a odolný proti korozi.

Zinek je modro-bílý kov. Vysoce čistý zinek je křehký, za normálních teplot tvárný a poddajný mezi 100 °C a 150 °C^{4,11}.

Rtuť je stříbřitě-bílý tekutý kov, je těkavý a páry rtuti jsou velmi jedovaté^{4,11}.

Platina je velmi vzácný, stříbrně zbarvený, ušlechtilý kov⁴, odolávající obrovským teplotám¹³.

Starověké slitiny

Bronz se skládá většinou z mědi (80–95 %) a cínu (20-5 %), také z menšího podílu ostatních kovů jako je zinek a olovo. Je tvrdší a pevnější než měď, ale méně tvárný⁴.

Mosaz je žlutá, kujná a tvárná slitina mědi a zinku. Většina starověkých typů mosazi je složena z 60-85 % mědi a 40-15 % zinku, občas obsahuje i menší množství jiných kovů⁴.

Ocel je slitina železa a uhlíku, jehož množství se pohybuje v rozmezí 0-2,1 %, dále může obsahovat i jiné legující prvky⁷.

Litina je směs železa a uhlíku, jehož množství se vyskytuje nad 2 %, dále se přidává i křemík⁷.

Amalgámy se tvoří smísením zlata nebo stříbra se rtutí. Zpočátku jsou měkké, časem ztvrdnou⁴.

2.10 Některé starověké pozůstatky

Mumie

Jednou z přírodních forem uchování mrtvých je mumifikace. Mumie je tělo mrtvého živočicha, jehož tkáně byly změněny, ale morfologie a struktura byla zachována⁴.

Zkameněliny

Zkameněliny jsou mineralizované odlitky či otisky starověkých rostlin a živočichů, které můžeme nalézt na nebo pod povrchem země⁴.

2.11 Chemické látky vyskytující se v některých archeologických objektech

2.11.1 Proteiny

Proteiny jsou základní strukturní a funkční jednotky většiny živočišných tkání. Jsou organické sloučeniny složené z uhlíku, vodíku, kyslíku, dusíku a často síry. Chemicky jsou proteiny tvořeny polypeptidovým řetězcem obsahujícím velké množství aminokyselin, jejichž pořadí je geneticky dané⁴.

Proteiny se objevují v mnoha přírodních materiálech živočišného původu, např. v obrazech, textiliích, rukopisech a jiných artefaktech⁵.

2.11.2 Lipidy

Lipidy jsou skupina organických látek omezeně rozpustných ve vodě, dobře rozpustných v organických rozpouštědlech. Patří zde tuky, vosky, oleje⁵.

Oleje, tuky, vosky

Tuky a oleje se skládají z triglyceridů. Děleny jsou na základě fyzikálního stavu za normální teploty. Mezi kapaliny se řadí oleje, zatímco tuky patří do skupiny pevných látek⁵.

Některé vosky jsou tvořeny živými organismy (rostlinami i zvířaty), jsou vylučovány z povrchů listů rostlin, exoskeletem hmyzu, z peří ptáků a kožešin savců⁴.

Z tuků lze vyrobit lůj, používaný na výrobu svíček, máslo jako pokrm. Lněný olej lze využít na tvorbu maleb, olivový a sojový olej jako potravu. Ze včelího vosku můžeme vyrábět např. svíčky, lanolin se používá na kosmetické výrobky⁴.

2.11.3 Sacharidy

Sacharidy jsou chemicky nejjednodušší a nejhojnější přírodní biologické látky, jejichž molekuly se skládají ze tří prvků, tedy z uhlíku, vodíku a kyslíku. Příkladem sacharidů jsou sacharosa, škrob a celulóza⁴. Celulóza je běžný polysacharid nacházející se v rostlinných vláknech. Škrob se vyskytuje v rostlinné hmotě⁵.

Sacharidy jsou obsaženy v řadě významných objektů, jako jsou lepidla, obrazy, papír a dřevěné předměty⁵.

2.11.4 Nukleové kyseliny

Nukleové kyseliny jsou látky produkované živými buňkami k uchování a přenášení dědičných znaků živých organismů z jedné generace na druhou. Uchovávají a předávají genetickou informaci, která řídí buněčné činnosti. Jsou zde dvě hlavní třídy nukleových kyselin: kyselina deoxyribonukleová (DNA) a kyselina ribonukleová (RNA)⁴.

2.11.5 Přírodní pryskyřice

Spousta přírodních pryskyřic je extrahována z rostlin a stromů. Jsou založeny na struktuře terpenů. Jsou často užívány pro svoje atraktivní vlastnosti, přilnavosti, nerozpustnosti ve vodě, sklovitosti⁵.

Mezi běžné triterpenoidní pryskyřice patří damarová pryskyřice a tmel⁵.

2.11.6 Syntetické polymery

Syntetické polymery jsou záležitostí 20. století a byly použity pro obrovskou řadu surovin. Mezi kulturně důležité materiály patří obrazy, sochy, hračky, šperky, nábytek. Jsou syntetizovány z jejich základní jednotky (monomeru) pomocí procesu zvaného polymerace. Většina syntetických polymerů má jako základ sloučeniny uhlíku⁵.

3. ATOMOVÁ SPEKTROMETRIE

Metody atomové spektrometrie se řadí mezi instrumentální analytické metody, jež se používají pro kvalitativní a kvantitativní analýzu anorganických prvků.

Základním principem je interakce elektromagnetického záření s volnými atomy v plynném stavu. Atom se může nacházet na určitých energetických hladinách. Při absorpci nebo emisi elektromagnetického záření dochází k přechodu elektronu mezi jednotlivými energetickými hladinami atomu. Rozdíl energií mezi energetickými hladinami je roven energii fotonu absorbovaného nebo emitovaného a je dán *Planckovou rovnicí*:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_f = h \cdot \nu \quad (1)$$

kde E_2 je energie atomu ve vyšším energetickém stavu, E_1 je energie atomu v nižším energetickém stavu, ν je frekvence záření, h je Planckova konstanta, která má hodnotu $6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ (cit.¹⁴).

Přechody elektronů mezi jednotlivými energetickými hladinami se musí řídit výběrovými pravidly. Tato pravidla rozhodují, zda jsou přechody elektronů mezi jednotlivými energetickými hladinami zakázané, tedy neposkytují spektrální čáry, nebo spektrálně dovolené, které se ve spektrech projevují¹⁴.

Výběrová pravidla pro spektrálně povolené přechody elektronů mezi hladinami:

1. Libovolné změny hlavního kvantového čísla n jsou povoleny (1S – 2P, 1S – 3P, atd.)
2. Celkové vedlejší kvantové číslo L se může změnit o jednotku: $\Delta L = \pm 1$ (dovoleny přechody S – P, D – P, nedovoleny D – S, S – S apod.)
3. Nesmí se změnit spin elektronu, tedy ani celkové kvantové číslo S : $\Delta S = 0$
4. Celkové vnitřní kvantové číslo se při přechodu buď nemění, nebo se může změnit o jednotku: $\Delta J = 0$ nebo $\Delta J = \pm 1$ (např. přechody $^2P_{1/2} - ^2D_{3/2}$ jsou povoleny, přechody $^2P_{1/2} - ^2D_{5/2}$ jsou zakázané)¹⁴.

Intenzita spektrálních čar je dána počtem atomů ve výchozím stavu, statistickou váhou tohoto stavu a pravděpodobností energetického přechodu z výchozího do výsledného stavu¹⁴.

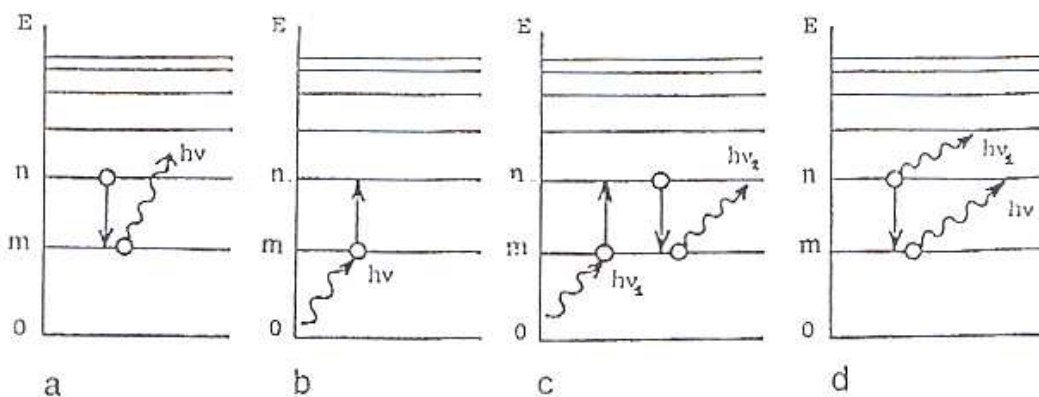
Počet atomů ve výchozím stavu se řídí *Boltzmannovým zákonem*:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \quad (2)$$

kde N_2 je počet atomů v excitovaném stavu, N_1 je počet atomů v základním stavu, g_2 a g_1 jsou statistické váhy excitovaného a základního stavu, ΔE je energetický rozdíl mezi těmito stavy, k je Boltzmannova konstanta, jejíž hodnota je $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, T je teplota (K). Statistická váha daného energetického stavu se řídí jeho stupněm degenerace, tedy počtem podhladin o stejné energii¹⁴.

Optická atomová spektrometrie se zabývá procesy, při kterých dochází k přechodům valenčních elektronů a subvalenčních elektronů. Tato práce je zaměřena na přechody valenčních elektronů. Pro metody optické atomové spektrometrie se využívají čtyři děje související se změnou kvantované energie valenčních elektronů.

- a) samovolné vyzařování – spontánní emise: *Optická emisní spektrometrie*
- b) absorpce záření: *Atomová absorpční spektrometrie*
- c) sekundární emise – fluorescence: *Atomová fluorescenční spektrometrie*
- d) vynucená (stimulovaná emise): lasery, používané jako zdroje záření¹⁴.



Obr. 1. Schematické znázornění přechodů elektronů při spontánní emisii (a), absorpci (b), sekundární emisii (c) a stimulované emisii (d) fotonu (převzato z cit.¹⁴)

3.1 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Atomová absorpční spektrometrie umožňuje elementární kvantitativní analýzu anorganických prvků nízkých koncentrací. Principem je sledování absorpce elektromagnetického záření atomy, které jsou v plynném stavu¹⁵. Množství absorbovaného

záření závisí na koncentraci absorbující látky a na tloušťce absorbující vrstvy, kterou záření prochází. Tuto závislost vyjadřuje *Lambertův-Beerův zákon*:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot b \cdot c \quad (3)$$

kde A je absorbance, ε je molární (dekadický) absorpční koeficient ($dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$), b je tloušťka absorbující vrstvy (cm), c je koncentrace ($mol \cdot l^{-1}$), index λ je vlnová délka, při které dochází k absorpci (nm) (cit.¹⁶).

Atomový absorpční spektrometr se skládá ze zdroje záření, atomizátoru, monochromátoru, detektoru a zpracování signálu (Schéma I.)¹⁴.

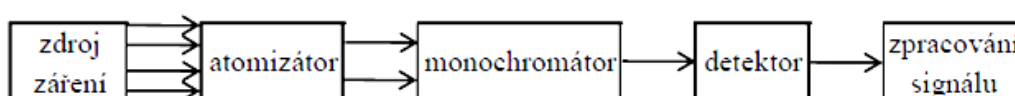


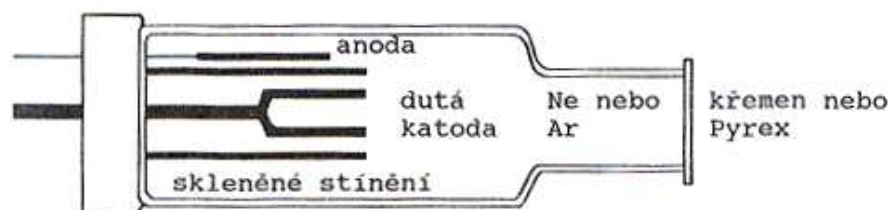
Schéma I. Blokové schéma atomového absorpčního spektrometru¹⁴

3.1.1 Zdroje záření

Využívají se čárové zdroje záření, pomocí kterých se získá intenzivní zářivá energie soustředěná do úzkých spektrálních intervalů. Běžně se využívá výbojka s dutou katodou (HCL – Hollow Cathode Lamp), bezelektrodová výbojka (EDL – Electrodeless Discharge Lamp) a tzv. Superlampy¹⁴.

Výbojky s dutou katodou (HCL)

Patří mezi nejpoužívanější zdroje primárního čárového záření. Emitují úzké čáry o pološířce 0,002 nm a samoabsorpce je neovlivňuje, ve spektru převládají rezonanční čáry. Je to evakuovaná baňka ze skla, která obsahuje plyn (neon nebo argon) naplněn na nízký tlak (100 – 200 Pa). Výstupní okénko propouští dané emisní čáry, proto se používá optický křemen pro oblast do 240 nm, nad 240 nm může být využito speciálních optických druhů skel a klasické optické sklo lze využít nad 300 nm. Vnitřní prostor baňky obsahuje dutou katodu, která je z čistého materiálu prvku, který se stanovuje, nebo se používá nosič, tedy dutý váleček vyroben z materiálu s chudým emisním spektrem, uvnitř dutiny válečku je fólie kovu nebo je na nosič nanesen prvek pomocí metody práškové sinterace. Dále je v baňce umístěna anoda z těžkotavitelného materiálu (Zr, W, Ta, Ti...) (Obr. 2)¹⁴.



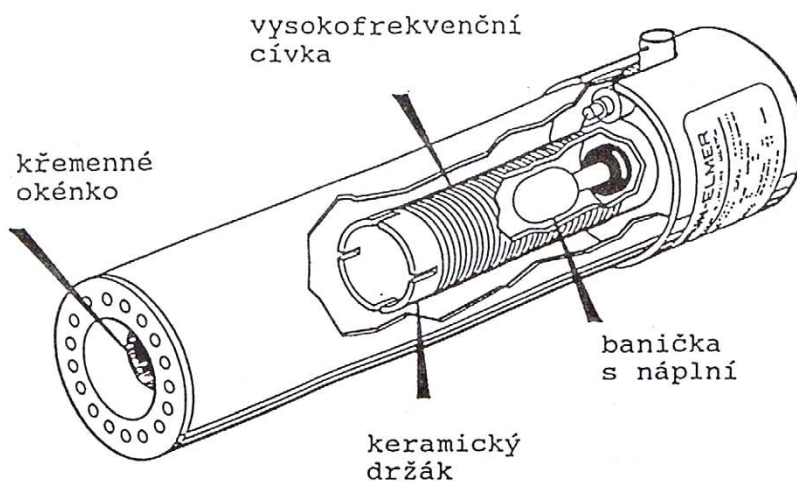
Obr. 2. Schematický řez výbojkou s dutou katodou (převzato z cit.¹⁶)

Bezelektrodové výbojky (EDL)

Využívají se hlavně proto, že mají až o řád vyšší intenzitu emitovaného záření, která je nutná v oblasti spektra pod 220 nm, kde dochází k absorpci záření atomizačním prostředím, vzduchem a komponenty přístroje¹⁴.

Bezelektrodová výbojka je křemenná banička, která má válcovitý tvar o vnitřním průměru 5 – 15 nm. Dvnitř baničky se vkládá směs čistého prvku a jeho těkavé sloučeniny, nejlépe jodidu. Banička se plní plynem (Ar, Ne, He), tlak je okolo 30 – 300 Pa a vkládá se do pole cívky RF generátoru (Obr. 3). Samoabsorpce rezonančních čar je minimální díky tvorbě stabilního prstencového výboje při stěnách výbojky a záření prochází zanedbatelnou vrstvou atomové páry uvnitř výbojky¹⁴.

Vysoká cena a nižší životnost výbojek jsou základní nevýhody bezelektrodové výbojky¹⁴.



Obr. 3. EDL f. Perkin Elmer (USA) (převzato z cit.¹⁴)

Superlamps

Tyto výbojky jsou čárovými zdroji záření, jejichž spektra mají stejnou nebo menší pološířku než HCL. Oproti HCL mají intenzitu čar 5 až 75x vyšší. Výhodou superlamp jsou

nižší pořizovací náklady než u EDL, vysoká linearita kalibrací pro různé prvky, vysoká životnost lampy¹⁴.

Princip superlamp je podobný jako u výbojky s dutou katodou, ale obsahují i emitorelektronů a cylindrickou katodu beze dna. Buzení se provádí mezi cylindrickou katodou a anodou. Homogenní buzení v celém prostoru katody způsobuje bombardování vnitřního prostoru katody elektrony z emitorelektronů. Vyšší intenzita záření se získá používáním vyšších žhavicích proudů a intenzivnějším buzením¹⁴.

3.1.2 Optický systém

Funkcí optického systému je nasměrovat paprsek ze zdroje záření přes absorpční prostředí do disperzního prvku, ze kterého se získá monochromatické záření, po výstupu z disperzního prostředí jej fokusovat na detektor¹⁴.

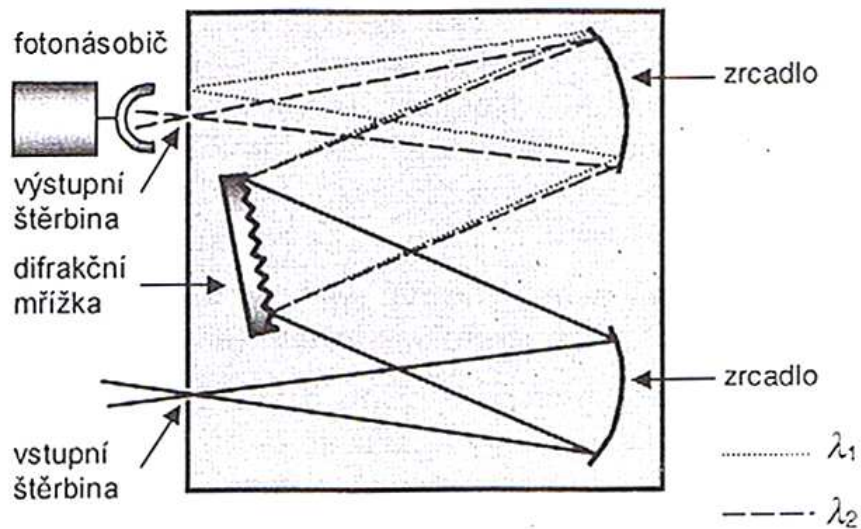
Optický systém může obsahovat zrcadla, čočky, polopropustná zrcadla, rotační zrcadlové sektory. U moderních spektrometrů se počet optických prvků snižuje z důvodu větší ztráty záření při větším počtu prvků, které snižují detekční limity a místo čoček se používají odrazné konkávní zrcadla, jež mají nižší ztráty záření¹⁴.

3.1.3 Atomizátor

Úkolem atomizátoru je získat volné atomy ze vzorku, používá se i jako absorpční prostředí⁽¹⁴⁾. Teplota atomizátoru by měla být dostatečná k atomizaci, ale nižší než k excitaci. Pohybuje se okolo 2000 – 3000 °C. Používají se dva druhy atomizátoru, plamenový a elektrotermický atomizátor¹⁵.

3.1.4 Monochromátor

Jako disperzní prvek v AAS se využívají monochromátory. Jejich úkolem je separace určitého intervalu vlnových délek ze spektra, kdy podle výstupní štěrbině monochromátoru se volí velikost intervalu. Nejužívanější uspořádání je Czerny-Turner (Obr. 4) nebo Ebbertovo, levnější spektrometry používají uspořádání podle Litrowa. Používají se rovinné difrakční mřížky, které mají počet vrypů 1200 – 2400 nm (cit.¹⁴).

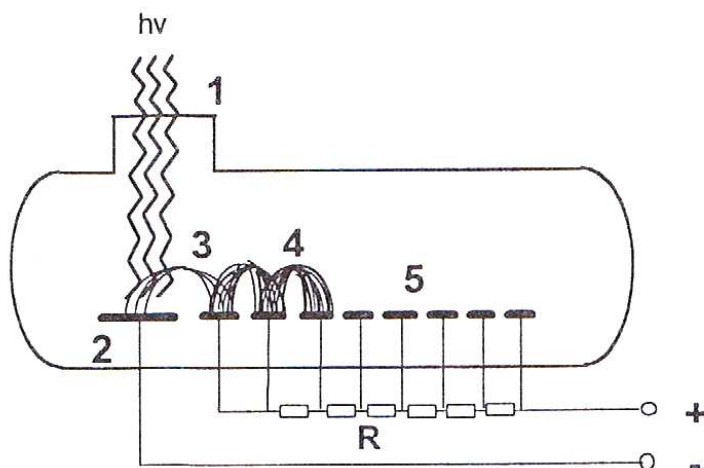


Obr. 4. Czerny-Turner (převzato z cit.¹⁵)

3.1.5 Detektor

Detektorem v AAS je *fotonásobič*. Je to evakuovaná baňka ze skla. Vstupní okénko bývá z křemene. Uvnitř baňky se nachází fotocitlivá katoda, anoda, systém dynod, jejichž počet bývá 9 – 13 (Obr. 5). Světlotěsné pouzdro uzavírá celý fotonásobič. Principem je dopad fotonu na světlocitlivou vrstvu, vyrazí z ní elektron, který je urychlen v elektrickém poli a první dynodou přitažen. Tento elektron vyrazí z první dynody další elektrony (max. 4), které přitahují další dynody. Přitahování elektronů dynodami je způsobeno potenciálovým spádem (50 – 150 V) mezi jednotlivými dynodami. Získají se měřitelné výstupní proudy, i když je nízká intenzita dopadajícího záření¹⁴.

Materiál fotokatody omezuje použitelnost fotonásobiče pro danou spektrální oblast. Pro vyrazení elektronu musí mít foton dostatečnou energii, která vylučuje použití v dlouhovlnné oblasti spektra¹⁴.



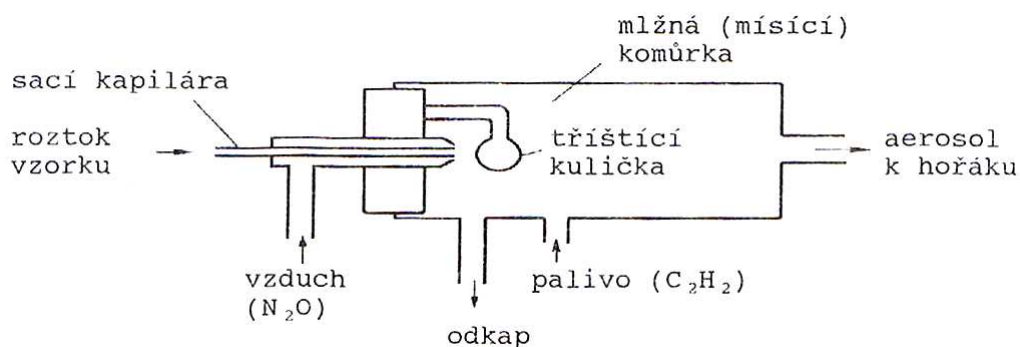
Obr. 5. Schéma fotonásobiče s bočním vstupem

1 – křemenné okénko, 2 – fotokatoda, 3 – primární elektrony, 4 – pomnožené sekundární elektrony, 5 – systém dynod. (převzato z cit.¹⁴)

3.1.6 AAS s atomizací v plameni (FA AAS)

Principem metody FA AAS je pomocí zmlžovače převést roztok na aerosol a zavést ho do laminárního předmíchaného plamene¹⁴.

Běžně používaným zmlžovačem v AAS je *pneumatický zmlžovač* (Obr. 6) v soustředném uspořádání, má nižší účinnost, ale cenově je lépe dostupný. Dochází zde ke zmlžení vzorku, vzniklý aerosol naráží na tzv. nárazovou kuličku, tím se odstraní kapky přesahující danou velikost, dále se aerosol smíchá se směsí paliva a oxidovadla a postupuje do hořáku. Celý postup se provádí v mlžné komoře z inertního materiálu (teflon, polypropylen). Speciálním typem zmlžovače je tzv. *vysokotlaký zmlžovač*, jehož předností je vysoká účinnost, nižší spotřeba vzorku a možnost zmlžování viskózních kapalin. V případě využití spektrometru jako specifického detektoru se tento zmlžovač používá při spojení vysokotlaké kapalinové chromatografie s AAS. Dávkovacím ventilem se vzorek dávkuje do permanentního toku nosné kapaliny. Vtlačováním kapaliny do speciální trysky za vysokého tlaku se vytvoří tenký paprsek kapaliny, ze kterého narážením o nárazové tělíčko vznikne aerosol¹⁴.



Obr. 6. Pneumatický zmlžovač (převzato z cit.¹⁶)

Štěrbínové hořáky pro atomizaci se vyrábí z nerezů nebo z titanu. Nejčastěji užívaným palivem je acetylén. Oxid dusný a vzduch jsou používána oxidovadla¹⁴. Podle poměru paliva a oxidovadla a jejich druhu se získávají různé teploty¹⁵. Podle typu plamene se využívají různé druhy hořáků s různou délkou štěrbin¹⁴.

Děje probíhající v plameni během atomizace

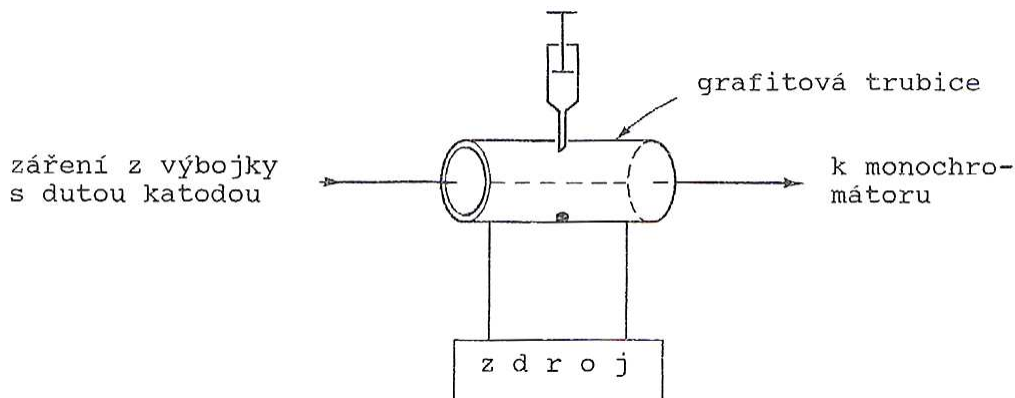
Ve zmlžovači dochází ke zmlžování roztoku (tvorba mokrého aerosolu), v mlžné komoře nastává odpaření rozpouštědla (vznikne suchý aerosol). Vypaření částice, chemické reakce se složkami přítomnými v plameni a vznik volných atomů probíhá v plameni, kde taky může nastat ionizace a rekombinace, termická excitace a deexcitace¹⁴.

3.1.7 AAS s elektrotermickou atomizací

Atomizace vzorku pomocí elektrotermické atomizace se využívá, protože plamenová AAS nemá dostatečně nízkou mez detekce pro řadu analytických problémů. Elektrotermický atomizátor (ETA) je vyhříván elektrickým proudem na danou teplotu několika způsoby. Buď to jsou odporově vyhřívány atomizátory, které jsou zahřívány vlivem vloženého napětí, nebo kapacitně vyhřívány atomizátory za použití opačných elektrických nábojů, či se využívá indukce elektromagnetického pole¹⁴.

Elektrotermické atomizátory se vyrábí z různých modifikací grafitu (atomizační teploty až 3000 °C), nebo z těžkovitelných kovů (Ta, Mo, Pt, W). Z důvodu ochrany atomizátoru před oxidací při vyšších teplotách se používá argon o čistotě 99,995 % s obsahem kyslíku menším než 1 ppm jako ochranná atmosféra¹⁴.

Používanější jsou tzv. uzavřené atomizátory s trubkovitým tvarem. Atomizátor vypadá jako podélně uchycená grafitová trubka, v níž je uprostřed dávkovací otvor (Obr. 7)¹⁴.



Obr. 7. Elektrotermický atomizátor (převzato z cit.¹⁶)

Kapalné vzorky či dobře homogenizované suspenze se můžou dávkovat stejně jako kapaliny v objemu 5 – 100 μl dle typu atomizátoru a druhu kapaliny. Používají se dva typy dávkování – ruční a automatické. Automatické dávkovače však mají lepší reprodukovatelnost (RSD pod 1 %). Pevné vzorky se v ETA běžně neanalyzují, velkým problémem je u nich kalibrace, protože pro kalibraci je třeba mít pevné standardy s přibližně stejným složením jako má analyzovaný vzorek¹⁴.

Úplný proces analýzy s ETA je popsán tzv. teplotním programem, který má několik fází. První je fáze sušení, následuje fáze termické úpravy, atomizace a čištění. Každá fáze se vyznačuje určitými vlastnostmi, hlavně rychlostí nárůstu teploty, konečnou teplotou a dobou jejího udržování. V první fázi se musí kapalný vzorek po nadávkování vysušit předepsaným způsobem, přičemž teplota sušení bývá 5 – 10 $^{\circ}\text{C}$ nad bodem varu rozpouštědla. Úkolem termické úpravy vzorku je přeměna matrice vzorku nebo matrici termicky odstranit, aniž by došlo ke ztrátě analyzovaného prvku. Atomizace probíhá při jednom teplotním kroku a optimální teplota se stanovuje z tzv. atomizační křivky, jež se vytvoří odborným způsobem jako rozkladná křivka. Po atomizaci se provádí čištění, což je proces, který zajišťuje odpaření zbytků ze vzorku¹⁴.

Atomizační procesy, ke kterým dochází v atomizátoru, lze rozdělit na děje spojené se vznikem volných atomů analytu a děje, při nichž volné atomy zanikají nebo jsou odstraněny z optické osy spektrometru. Další možností dělení procesu atomizace je podle časové posloupnosti:

1. Vypařování analytu v molekulární a atomární formě.
2. Disociace molekulárních forem analytu v plynné fázi a následné reakce volných atomů v plynné fázi se složkami atmosféry atomizátoru.

3. Heterogenní, obecně zvrtné reakce mezi povrchem atomizátoru a složkami plynné atmosféry.
4. Fyzikální transportní děje v atomizátoru¹⁴.

Teplota atomizátoru, její časový průběh a rozložení v prostoru atomizátoru, výrazně ovlivňuje atomizační mechanismus¹⁴.

3.1.8 Generování těkavých sloučenin v AAS

Jedná se o metody založené na generování těkavých sloučenin skládající se z několika fází:

- převedení analytu na těkavou formu v kapalně fázi
- převod do plynné fáze a transport těkavé sloučeniny
- (kolekce těkavé sloučeniny) – používá se pouze pro velmi nízké koncentrace
- atomizace těkavé sloučeniny¹⁴.

Tato technika dokáže odseparovat analyt od matrice vzorku a v absorpčním prostředí se vyskytuje ve vyšší koncentraci, což způsobí zvýšení citlivosti stanovení. Zařazení kolekce těkavé sloučeniny do procesu techniky generování těkavých sloučenin je výhodné, protože při této fázi je analyt zakoncentrován a poté veden do atomizátoru¹⁴.

Metody generování těkavých sloučenin:

- generování těkavých hydridů (stanovení As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te, výjimečně In a Tl)
- metoda studených par – generování par rtuti
- generování těkavých organokovových sloučenin, fluoridů a chelátů¹⁴.

3.1.9 Interference matrice

Doprovodné složky zahrnuté ve vzorku nazýváme matrice vzorku. Čím je matrice složitější, tím těžší je odstranění rušivých vlivů – tzv. interference matrice. Efektu rozdílu velikosti signálu stejné koncentrace analytu v čistém standardu a signálu stejné koncentrace analytu za přítomnosti doprovodných složek říkáme interference matrice. Interference u atomizace v plamenu se méně uplatňují než u elektrotermické atomizace¹⁴.

Interference se dělí na spektrální a nespektrální. Příčinami spektrálních interferencí jsou nedokonalé separace absorpčního pásu od absorpčního signálu interferentu, nepostačující

izolace dané čáry z emisního spektra výbojky, absorpce pozadí. Spektrální interference lze odstranit korekcí pozadí. Do nespektrálních interference lze zařadit všechny vlivy matrice, které nepatří mezi spektrální interference. Podmínkou projevu nespektrální interference je přítomnost stanovovaného prvku ve vzorku. Srovnáním směrnice lineární části kalibrační křivky a přímky standardních přídavek přidaných ke vzorku s reálnou matricí lze poznat nespektrální interference. Použitím modifikátorů matrice, látek schopných ovlivnit proces termické úpravy či samotného mechanismu atomizace, a v nichž nesmí být přítomen analyzovaný prvek, lze odstranit či potlačit nespektrální interference¹⁴.

3.2 Optická emisní spektrometrie (OES)

Optická emisní spektrometrie je analytická metoda založena na sledování emise fotonů vzniklých přechodem valenčních elektronů z hladiny o vyšší energii do hladiny o nižší energii. Emise záření vzniká při deexcitaci atomu z excitovaného stavu, do kterého se dostane přijetím potřebné energie¹⁴.

Emisní spektrum má čárový charakter. Spektrální čáry odpovídají jednotlivým přechodům elektronů z vyšší energetické hladiny do nižší a jsou zaznamenány při daných hodnotách vlnových délek. V praxi se využívá oblast vlnových délek 110 – 900 nm pro přechody valenčních elektronů, i když se tyto přechody projevují v rozsahu vlnových délek 10 – 1500 nm (cit.¹⁴).

Podmínkou vzniku čárového spektra je převedení prvků ze vzorku do atomární podoby a jejich excitace na vyšší energetickou hladinu. K tomuto procesu se využívá termické buzení, kdy v budícím zdroji se vzorek zahřeje na vysokou teplotu a proběhne atomizace a termická excitace. Díky přítomnosti vysokých teplot dochází i k ionizaci, popřípadě excitaci vzniklých iontů. Ve spektru se mohou zaznamenat i čáry odpovídající zakázaným přechodům, ale s nízkou intenzitou. Největší intenzitou se vyznačují tzv. rezonanční čáry, které vznikají přechodem do základního stavu¹⁴.

Optický emisní spektrometr se skládá z budícího zdroje, disperzního zařízení, detektoru a elektroniky (Schéma II.)¹⁴.



Schéma II. Základní schéma optického emisního spektrometru¹⁴.

Budící zdroje lze rozlišit dosahovanou teplotou a jinými parametry. V praxi se užívají různé typy zdrojů:

- plamen
- elektrický oblouk
- řízený elektrický oblouk
- elektrická jiskra
- rotační grafitová elektroda
- plazmové buzení
- netermické buzení¹⁴.

Disperzní zařízení vede z budícího zdroje polychromatické záření, převádí ho na monochromatické záření a fokusuje jej na detektor¹⁴.

Detektorem v OES může být fotografická deska nebo fotoelektrický detektor (fotonásobič, liniový i plošný diodový detektor)¹⁴.

Metody OES lze využít pro kvantitativní i kvalitativní analýzu. Pro identifikaci prvku přítomného ve vzorku se používá poloha čáry ve spektru (vlnová délka). Množství prvku ve vzorku lze zjistit z intenzity jednotlivých čar ve spektru. Intenzita spektrální čáry pro danou vlnovou délku závisí na koncentraci prvku ve vzorku úměrně, což popisuje *Lomakinův vztah*:

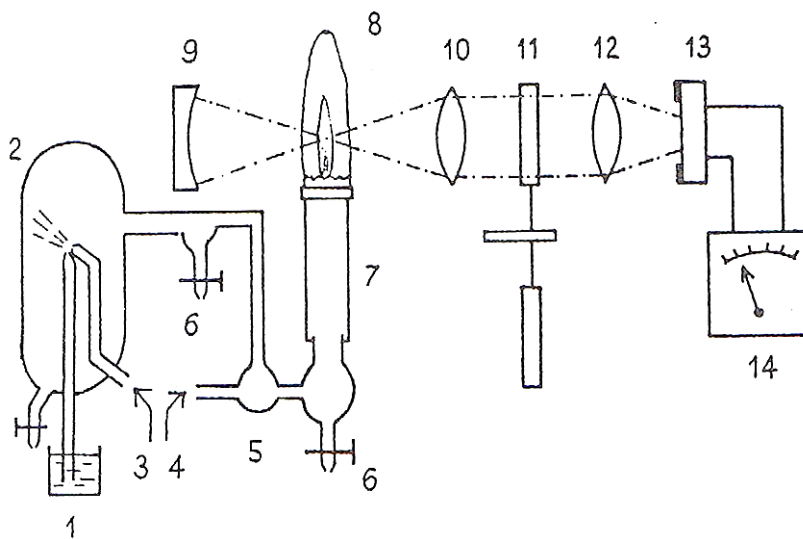
$$I_{\lambda} = a \cdot c^b \quad (4)$$

kde I_{λ} je intenzita spektrální čáry pro příslušnou vlnovou délku, c je koncentrace prvku ve vzorku, a a b jsou faktory zahrnující experimentální vlivy a souvisí s podmínkami buzení¹⁴.

3.2.1 Plamenová fotometrie

Plamenová fotometrie je jednoduchá modifikace OES, která k buzení využívá plameny o nízké teplotě. Využívá se hlavně pro stanovení koncentrace snadno excitovatelných prvků (alkalické kovy a kovy alkalických zemin)¹⁴.

Ukázka plamenového emisního spektrometru je na Obr. 8. Mezi plameny používané v plamenové fotometrii k buzení patří acetylén-vzduch nebo propan-vzduch, zemní plyn-vzduch. Disperzním prvkem jsou filtry. Pro zmlžování vzorku se používají pneumatické zmlžovače¹⁴.



Obr. 8. Schéma plamenového fotometru

1 – nádobka se vzorkem, 2 – křížový zmlžovač, 3 – přívod oxidovadla, 4 – přívod paliva, 5 – směšovací komora, 6 – odlučovač kapek, 7 – hořák, 8 – laminární plamen, 9 – konkávní zrcadlo pro fokusaci emitovaného záření, 10, 12 – kondenzory, 11 – kotouč s měnitelnými interferenčními filtry, 13 – fotoelektrické čidlo, 14 – měřící čidlo. (převzato z cit.¹⁴)

Příčinami spektrálních interferencí mohou být spojitě pozadí či molekulární pásová emise. Nespektrální interference u plamenové fotometrie se vyskytují podobně jako u plamenové AAS¹⁴.

Plamenová fotometrie našla uplatnění v zemědělství při stanovování základních živin (Ca, Mg, K), při výrobě hnojiv (Ca, Mg, K, Na, Mn) či ve zdravotnictví (Na, K, Li)¹⁴.

3.2.2 Spektrografie

Jako zdroje buzení se u spektrografie používá stejnosměrný či střídavý elektrický oblouk nebo elektrická jiskra. U obloukového výboje se vyskytují teploty v rozsahu 4000 – 8000 K, když budící proudy jsou v rozmezí 1 – 10 A. U jiskrového výboje lze dosáhnout teplot až 30 000 K díky tvorbě krátkého silnoproudého výboje po velmi krátkou dobu trvání¹⁴.

K výboji dochází mezi dvěma elektrodami. Pokud je vzorek vodivý materiál, lze ho využít jako jednu z elektrod. Grafitové elektrody se používají v případě, že vzorek je nevodivý či práškový. Do dutiny grafitové elektrody se vzorek lisuje spolu s grafitovou pastou a jinými látkami umožňujícími zvýšení reprodukovatelnosti procesů atomizace¹⁴.

V praxi se spektrografie používá pro kvalitativní analýzu, nebo analýzu, kde potřebujeme řádový odhad obsahů¹⁴.

3.2.3 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

Plazma je ionizovaný plyn, který se jeví v makroskopickém měřítku neutrální (se stejným počtem pozitivních a negativních částic) a je dobrým elektrickým vodičem^{17,18}.

Pro udržení plazmatu je třeba dodat vnější energii ve formě elektrického pole, část této energie plazma předá vzorku, aby mohlo dojít k jeho atomizaci, ionizaci a excitaci¹⁷.

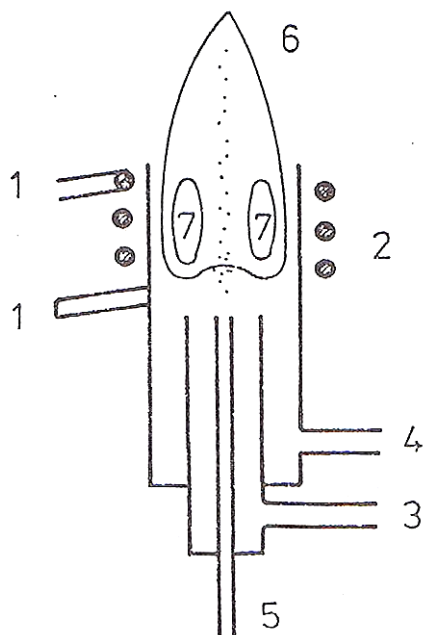
Druhy elektrického pole k tvorbě a udržení plazmatu:

- stejnosměrně vázané plazma (DCP)
- indukčně vázané plazma (ICP) lze získat pomocí vysokofrekvenčního pole (HF) aplikovaného přes cívku
- mikrovlnně vázané plazma (MIP)¹⁷.

ICP je v dnešní době nejpoužívanějším plazmatem díky svým některým unikátním vlastnostem¹⁷.

Vznik ICP

K tvorbě indukčně vázaného plazmatu slouží plazmová hlavice (Obr. 9). Přenosem vysokofrekvenčního proudu do proudu plynu vzniká plazma. Z Teslova induktoru se dodá první ionizační impuls plynu. Vznikne ionizovaný plyn, který prochází plazmovou hlavicí, v prostoru indukční cívky vzniká sekundární vysokofrekvenční proud, který zahřeje plyn na teplotu odpovídající tvorbě plazmatu, jež je udržováno indukovaným vysokofrekvenčním proudem. Plazmová hlavice se skládá ze tří soustředných křemenných trubek. Indukční cívka je vyráběna z mědi a obsahuje 2 - 6 závitů. Z důvodu vysokých teplot uvnitř cívky musí být chlazena vodou. Plynem používaným k tvorbě plazmatu je argon, který je snadno ionizovatelný. Aerosol vzorku se transportuje do plazmatu pomocí argonu prostřední trubicí (tzv. injektorem). Vnitřní plazmový plyn proudí mezi injektorem a střední trubicí. Vnější plazmový plyn slouží k chlazení plazmové hlavice, ale u některých starších přístrojů se nahrazoval dusíkem^{14,18}.



Obr. 9. Schéma plazmové hlavice

1 – přívod VF proudu z generátoru, 2 – plazmová cívka, 3 – přívod plazmového plynu, 4 – tangenciálně proudící chladící plyn (vnější plazmový plyn), 5 – injektorová trubice, 6 – plazma, 7 – toroidální jádro plazmatu. (převzato z cit.¹⁴)

Ve výboji ICP lze rozpoznat dvě odlišné oblasti, indukční zónu a analytický kanál. V indukční zóně se elektromagnetické pole cívky dostává do plazmatu. V analytickém kanálu se shromažďuje vzorek, který je zde přiváděn plynem. Analytický kanál se dělí na předehřívací zónu, počáteční zářivou zónu, analytickou zónu a chvost výboje. Ionizace většiny prvků probíhá v analytické zóně. Předehřívací zóna slouží k desolvataci aerosolu, vypařují se zde pevné částice, u většiny molekul a radikálů dochází k atomizaci. Počáteční zářivá zóna slouží jako analytická zóna k ionizaci a excitaci atomů a iontů, ale liší se od analytické zóny excitačními a ionizačními mechanismy¹⁴.

Zavádění vzorku do plazmatu

Pomocí ICP OES lze analyzovat vzorky v kapalné, pevné i plynné fázi¹⁴.

Vzorky roztoků jsou pomocí zmlžovacího systému převedeny na aerosol a ten je veden s nosným plynem do plazmatu. Pro zmlžování vzorků se používají různé systémy, např. pneumatický zmlžovač či ultrazvukový zmlžovač. Pro analýzu pevných vzorků lze využít přímé vnášení vzorku do plazmatu, elektrotermické odpařování, výbojovou abrazi, laserovou ablaci. Plynné vzorky mohou být zavedeny přímo do plazmatu¹⁸.

Instrumentace

ICP OES se skládá z radiofrekvenčního generátoru (RF), systému zavádění vzorku, hořáku (pro tvorbu plazmatu), spektrometru sloužícímu k získání požadované vlnové délky, detektoru a zpracování signálu¹⁷.

Radiofrekvenční generátor je zařízení poskytující energii nezbytnou pro tvorbu a udržení plazmatu. Výkon potřebný pro OES měření se pohybuje v rozmezí 600 – 1800 W. Úkolem spektrometru je izolace vlnových délek emitovaných z plazmového zdroje. Většina vlnových délek se projevuje v rozsahu 160 – 860 nm. Příkladem detektoru používaného v ICP OES je fotonásobič¹⁷.

Interference v ICP OES

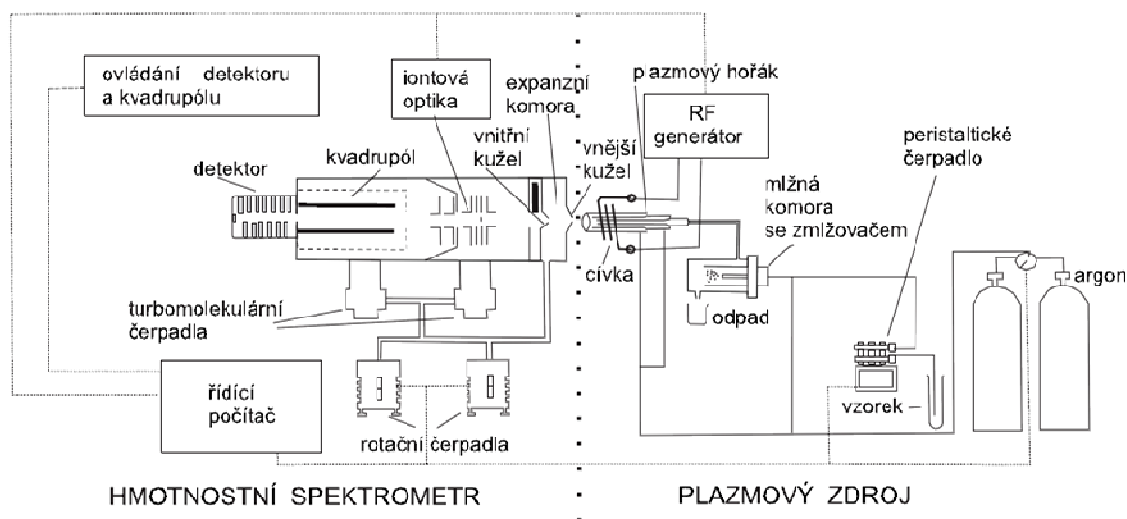
V ICP OES se uplatňují jak interference nespektrální, tak interference spektrální. Nespektrální interference se díky vysoké teplotě plazmatu a vysokému tlaku elektronů vyskytují méně než u AAS. Tyto interference způsobují hlavně prvky, které se snadno ionizují. Spektrální interference mají mnohem větší vliv u ICP OES než u AAS. Lze je rozdělit na:

- skutečný překryv dvou nebo více čar
- čáry jsou nerozlišeny v důsledku malé rozlišovací schopnosti spektrometru
- částečný překryv analytické čáry křídlem rozšířené interferující čáry
- záření pozadí
- rozptyl světla¹⁴.

3.3 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

ICP-MS je analytická technika spojující ICP (zdroj iontů) a MS (detekce iontů). Tuto metodu lze využít pro kvalitativní i kvantitativní elementární stanovení, zejména ultrastopovou multielementární analýzu^{14,18,19}.

V argonovém indukčně vázaném plazmatu vznikají ionty, které jsou přes interface (spojení ICP a MS) vedeny do hmotnostního spektrometru¹⁹. Plazmový hořák se nachází v horizontální poloze a pracuje za normálního tlaku, zatímco hmotnostní spektrometr pracuje při vysokém vakuu. Mezi zdrojem plazmatu a hmotnostním spektrometrem se nachází interface (Obr. 10)¹⁸.



Obr. 10. Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (převzato z cit.¹⁹)

3.3.1 Zavádění vzorku

ICP-MS používá stejné metody zavádění vzorku jako technika ICP-OES. Pevné vzorky se většinou rozpouští vhodnou metodou, avšak tyto rozpouštěcí procesy mohou vést ke znečištění, což může způsobit zablokování kužele. Z tohoto důvodu se používaly i jiné techniky bez rozpouštění¹⁸.

Laserová ablace

Výhodou laserové ablace je analýza vzorků v pevném stavu³. Část pevného vzorku je odpařena laserem a je transportována argonovým proudem do ICP hořáku. Odpařený materiál je v plazmatu atomizován a ionizován pro elementární analýzu hmotnostní spektrometrie¹⁸.

Zmlžování vzorků

Metoda zmlžování vzorků se ukázala být velmi slibná pro zavádění pevných vzorků do ICP-MS. Byla úspěšná v analýze geologických a půdních vzorků¹⁸.

Zavádění pomocí elektrického oblouku

Tato technika se využívá k získání aerosolu z vodivého pevného vzorku. Aerosol je pak veden do plazmatu. Práškové vzorky se mísí s grafitem a jsou stlačeny do vodivé tablety¹⁸.

Elektrotermické odpařování (ETV)

Metoda elektrotermického vypařování používá pro atomizaci vzorku elektrotermicky vyhřívanou grafitovou kyvetu, kovové vlákno či uhlíkovou tyč. Vzorek je v podobě roztoku nebo pevné látky veden do atomizátoru. Na grafitovou kyvetu se vkládá řízený elektrický proud¹⁸.

3.3.2 Spojení ICP a MS

Převod iontů z ICP do MS je komplikován, protože ionty musí být převedeny z plazmatu za atmosférického tlaku do MS, kde je snížený tlak¹⁷. Tento přechod umožňuje expanzní komora umístěná mezi plazmatem a hmotnostním spektrometrem. Komora je ohraničena dvěma děliči tlaku od okolního prostředí¹⁹. Do plazmatu je ponořen vzorkovací kónus (s otvorem o průměru 1 mm), který odebírá proud iontů z plazmatu. Druhý kónus má otvor o průměru přibližně 0,75 mm. Pomocí rotační vývěvy se snižuje tlak mezi kónusy. Kónusy se vyrábí z platiny nebo niklu¹⁴.

3.3.3 Hmotnostní analyzátory

Hmotnostní analyzátory slouží k separaci iontů získaných z ICP zdroje podle jejich poměru hmotnosti k náboji (m/z). Získá se záznam relativních čísel iontů o různém poměru m/z , který charakterizuje daný analyt¹⁷. U techniky ICP-MS se používají následující hmotnostní analyzátory:

Kvadrupólový analyzátor

Kvadrupólový analyzátor se skládá ze čtyř paralelních tyčí, z nichž první dvojice protilehlých tyčí jsou na kladném potenciálu a další dvojice na záporném potenciálu. Na tyče je vkládáno radiofrekvenční napětí, na druhou dvojici je vkládáno rf napětí s fázovým posunem o 180°. Mezi tyčemi tak vzniká oscilující hyperbolické pole. Ionty s určitým poměrem m/z oscilují mezi tyčemi opačných potenciálů a separují se podle určité hodnoty radiofrekvenčního napětí¹⁷.

Magnetický sektorový analyzátor

Magnetický analyzátor tvoří elektromagnet, mezi jehož póly je zakřivená trubice. Ionty jsou urychleny pomocí potenciálu vkládaného na řadu elektrostatických štěrbin. Vstupem iontů do magnetické části analyzátoru na ně kolmo působí homogenní magnetické pole, které způsobuje pohyb iontů po kruhové dráze. Každý ion o určitém poměru m/z má

unikátní poloměr zakřivení dráhy, po které se pohybuje. Pouze ionty o daném poměru m/z budou zaměřeny na výstupní štěrbinu a vstoupí do detektoru. Změnou magnetického pole budou vstupovat do detektoru ionty o dané hodnotě m/z . Spojení e elektrickým sektorem umožní dosažení vyššího rozlišení potřebného pro některé aplikace^{16,17}.

Analyzátor doby letu (TOF)

V analyzátoru doby letu ionty vstupují ve svazcích do trubice o délce 30 – 100 cm. Všem iontům je dodána stejná kinetická energie a každý iont má podle svého poměru m/z určitou rychlost. Na konci trubice se nachází detektor, na něhož dopadají ionty od nejlehčího po nejtěžší¹⁷.

3.3.4 Detekce iontů

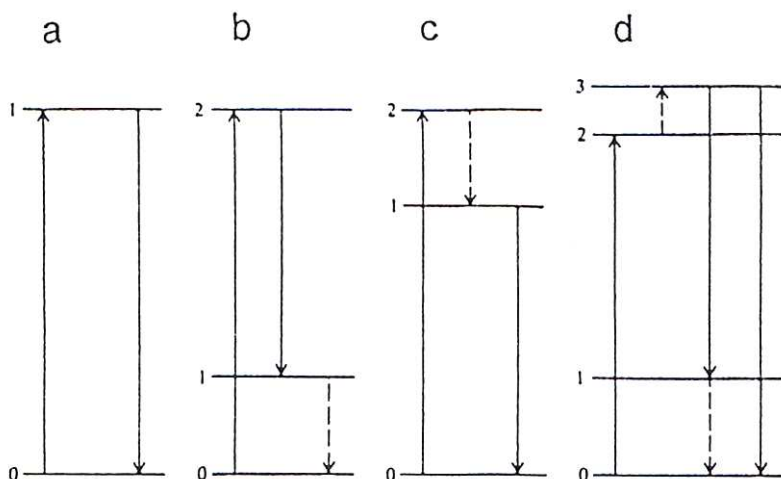
Ionty vystupující z hmotnostního analyzátoru vstupují do detektoru. Používají se různé druhy detektorů, např. elektronový násobič, Faradayova klec¹⁷.

3.3.5 Interference

V ICP-MS se uplatňují dva druhy interferencí, spektrální a nespektrální. Spektrální interference souvisí s provozními parametry a s vybavením přístroje. Optimalizací parametrů plazmatu lze snížit počet rušivých polyatomických iontů¹⁸. Na vzniku nespektrálních interferencí se nejvíce podílí složení matrice¹⁹.

3.4 Atomová fluorescenční spektrometrie (AFS)

Atomová fluorescenční spektrometrie je metoda používající čárový nebo kontinuální zdroj záření, které elektron využije k excitaci do vyšších energetických stavů a sleduje se záření vzniklé přechodem elektronu na hladinu o nižší energii. Na Obr. 11 jsou znázorněny základní typy mechanismů fluorescence¹⁴.



Obr. 11. Schéma energetických přechodů pro jednotlivé typy AFS

(a) - rezonanční AFS, (b) - přímá čárová fluorescence, (c) - postupná fluorescence, (d) - termicky asistovaná fluorescence. (převzato z cit.¹⁴)

U *rezonanční fluorescence* má fluorescenční záření a budící záření stejnou vlnovou délku. *Přímá čárová fluorescence* využívá jevu, kdy elektron se vrací z excitační hladiny na některou z vyšších energetických hladin. *Postupná fluorescence* vychází z toho, že elektron po excitaci přechází na nižší hladinu nezářivým přechodem, poté zářivým přechodem. U přímé čárové fluorescence a postupné fluorescence je vlnová délka budícího záření kratší než fluorescenční záření, proto patří k tzv. Stokesovské fluorescenci. Je-li excitovaný elektron termicky vybuzen na hladinu o ještě větší energii, fluorescenční záření má kratší vlnovou délku než záření budící, patří do tzv. Anti-Stokesovské fluorescence. V tomto případě se jedná o *termicky asistovanou fluorescenci*¹⁴.

Základními částmi fluorescenčního spektrometru jsou zdroj záření, atomizátor, disperzní prvek a detektor (Schéma III.)¹⁴.

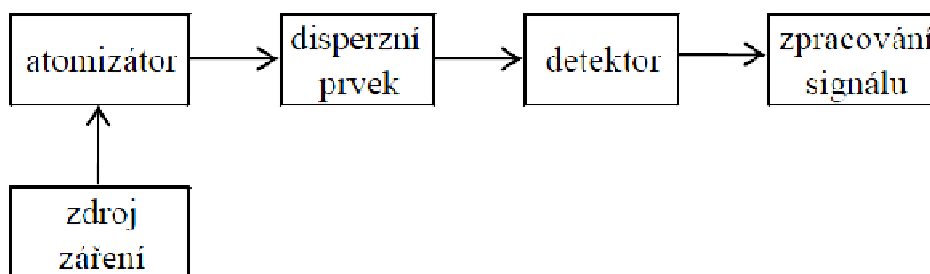


Schéma III. Schéma atomového fluorescenčního spektrometru¹⁴

Zdroje záření jsou u AFS podobné jako u AAS, používají se bezelektrodové výbojky, výbojky s dutou katodou, lasery, superlampy. AFS používá plamenový atomizátor (plamen může být acetylén-vzduch nebo acetylén-oxid dusný) či grafitový elektrotermický atomizátor, techniku generování hydridů. K získání monochromatického záření slouží interferenční filtry, monochromátory střední disperze se používají za použití kontinuálních budících zdrojů¹⁴.

Spektrální interference se začínají projevovat při buzení kontinuálním zdrojem záření, u čárového zdroje záření se nevyskytují. Podle způsobu atomizace mohou být přítomny nespektrální interference¹⁴.

4. APLIKACE ATOMOVÉ SPEKTROMETRIE V ANALÝZE ARCHEOLOGICKÝCH OBJEKTŮ

Optická emisní spektrometrie v původním provedení s jiskrovým zdrojem a fotografickým záznamem byla standardní metodou pro analýzu archeologické keramiky, obsidiánu, kovů až do 80. let 20. století, kdy byla nahrazena atomovou absorpční spektrometrií. Toto nahrazování bylo pomalé, protože technika AAS vyžadovala převedení vzorku do roztoku a to způsobovalo komplikace. Avšak technika OES s ICP hlavicí vyvolala novou generaci emisních spektrometrů. Díky tomu, že přístroje ICP-OES jsou mnohem dražší než AAS, byl přechod této techniky také pomalý. Další technikou, která se stala jednou z nejdůležitějších metod pro prvkovou analýzu, je hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. ICP-MS může analyzovat více prvků současně oproti AAS. ICP-MS a ICP-OES se pro analýzu v archeologii vzájemně doplňují. Velkým pokrokem pro archeologii v analýze pevných vzorků se stala laserová ablace^{5,20}.

4.1 Keramika

Elementární analýza keramiky umožňuje zjistit její původ. AAS se využívala v jedné studii čínské keramiky ke zjištění chemického složení, které by mohlo být spojené s výrobou v různých částech Číny a v různém období. Získáno bylo 133 vzorků a 25 mg prášku bylo rozpuštěno v roztoku kyseliny. Byla provedena kvantitativní analýza oxidu hlinitého, oxidu vápenatého, oxidu hořečnatého, oxidu železitého, oxidu titaničitého, oxidu sodného, oxidu manganatého, oxidu draselného a množství oxidu křemičitého bylo odhadnuto z rozdílu naměřených oxidů ze 100 %. Výsledky analýzy rozdělily vzorky do dvou skupin, na zboží z dřívější doby (3. – 10. století) a zboží z pozdější doby (10. – 14. století)⁵.

ICP-OES, jako kvantitativní metoda, byla použita ke zjištění procentuálního zastoupení osmi hlavních chemických prvků (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe), které se nachází ve starověké keramice. Analyzovány byly úlomky keramiky poté, co se u nich odstranila povrchová vrstva malby, byly rozdrceny a homogenizovány. Systém byl kalibrován pomocí referenčního materiálu. Výsledky ukázaly, že největší změny se vyskytují u dvou prvků, křemíku (rozsah $4,07 \pm 0,08 \text{ hm.}\%$ až $34,34 \pm 0,7 \text{ hm.}\%$) a vápníku ($1,47 \pm 0,03 \text{ hm.}\%$ až

21,25 ± 0,4 hm.%). Tyto dva prvky můžou mít vliv na rozlišování vzorků pomocí jejich složení. Navíc bylo zjištěno, že přítomnost železa není spojena s barvou vzorku. Například vzorek s nejvyšším obsahem železa patří do skupiny s našedivělou okrovou barvou. Statistické metody byly použity k rozlišení vzorků keramiky podle jednotlivých lokalit⁸.

ICP-MS analyzovala 40 stopových prvků v bílém porcelánu pocházejícího z Ding pece a jeho imitace z pecí Jiexiu a Guantai čínské dynastie Song. Tato analýza stopových prvků umožňuje rozlišit opticky stejné výrobky. Bylo naváženo 50 – 100 mg každého vzorku. Vzorky byly rozpouštěny 60 hodin v kyselině fluorovodíkové a dusičné v troubě při 180 °C, následovalo sušení a rozpouštění v destilované kyselině chlorovodíkové v troubě při 180 °C, které trvalo celou noc. Roztoky byly centrifugovány, pevné zbytky byly rozpuštěny v kyselině chlorovodíkové přes noc v troubě. Po kompletním rozpuštění byly vzorky převedeny na dusičnany přidáním kyseliny dusičné. Pomocí ICP-MS lze současně analyzovat přes 40 prvků. Porcelán z Guantai obsahuje vysoké koncentrace Ti, Sc, V, Cr, Zr, Cs, Y a prvků vzácných zemin, kdežto porcelán Jiexiu obsahuje u těchto prvků nejnižší koncentrace. Porcelán Ding má pro tyto prvky složení přechodné mezi Guantai a Jiexiu a pro ostatní prvky má obsah vyšší. Např. průměrný poměr Nb/Ta pro Ding porcelán je 14,0 ± 1,1 oproti porcelánu Jiexiu, který má 11,7 ± 0,3 a Guantai má 15,1 ± 0,2. Porcelány Ding a Guantai se dají odlišit vyšším obsahem prvků vzácných zemin od porcelánu Jiexiu. ICP-MS analýza umožňuje vizuálně podobné bílé porcelány podle stylu Ding ze tří různých pecí rozlišit a původní porcelán ve stylu Ding byl rozpoznán. Pozorování různých stopových prvků v porcelánu stylu Ding a jeho imitací ukázalo, že stopové prvky v surovinách mají vliv na hotové výrobky. ICP-MS je metoda vhodná pro studium původu archeologických objektů²¹.

4.2 Sklo

Technika ICP-OES se používala pro analýzu stopových prvků v historickém skle. Je to metoda destruktivní, avšak k analýze je potřeba pouze malé množství vzorku (miligramy). ICP-OES se často využívá pro měření prvků zároveň s jinými technikami, např. ICP-MS. ICP-OES se používá ke stanovení lehkých prvků, které nemohou být nalezeny pomocí jiných metod⁽⁵⁾. Tato technika byla použita k analýze lehkých prvků (Na, Mg) ve zjišťování složení čínského skla a pomohla k jeho klasifikaci. Toto sklo bylo rozděleno na PbO-BaO-SiO₂ systém, K₂O-SiO₂ systém, Na₂O-CaO-SiO₂ systém a Na₂O-CaO-PbO-SiO₂ systém. Bylo

zjištěno, že některá skla mají v podstatě stejný výrobní postup. Bylo naváženo asi 50 - 100 mg každého vzorku, poté byly vzorky rozkládány kyselinou fluorovodíkovou a kyselinou chloristou v teflonovém kelímku. Pomocí kyseliny chlorovodíkové byl vzorek extrahován, převeden do odměrné baňky a připraven k měření. Vzorky byly rozděleny do tří skupin. Vzorky z první skupiny měly vysoký obsah PbO (24,11-34,24 hm.%) a BaO (1,27-10,21 hm.%). V druhé skupině byl vysoký obsah u K₂O (14,18-18,04 hm.%) a ve třetí skupině měl vysoký obsah Na₂O (9,08-18,71 hm.%). Jeden ze vzorků třetí skupiny byl odlišný, protože měl vysoký obsah PbO (9,01 hm.%), proto byl zařazen do skupiny Na₂O-CaO-PbO-SiO₂. PbO-BaO-SiO₂ sklo a K₂O-SiO₂ sklo by mohlo pocházet ze střední oblasti a z jihu starověké Číny, Na₂O-CaO-SiO₂ sklo (včetně Na₂O-CaO-PbO-SiO₂ skla) bylo dováženo z Mezopotámie, zatímco ostatní skla mohla být místní výroby²².

4.3 Kámen

Metoda AAS se využívá k charakterizaci historických stavebních materiálů, což může být využito ke zkoumání degradačních produktů. Příkladem je studium pískovce a vápence z vysoké školy Trinity v Dublinu, kde byla AAS použita ke stanovení koncentrace vápenatých iontů. Obohacení Ca²⁺ na kamenech a spotřeba Ca²⁺ na povrchu indikuje, že vápenaté ionty jsou z malty vymývány do roztoku a uloženy na povrchu. Vápenaté ionty se vyskytovaly hlavně jako vápenec (sraženina), který blokoval póry kamene a zamezoval pohybu vody⁵.

K charakterizaci historického stavebního kamene lze využít ICP-OES. Tato metoda se použila ke stanovení pískovce z města Sydney, který se vyznačuje zlatou barvou a přispívá k atraktivnímu vzhledu velkého množství památek v Sydney. Byly použity vzorky ze tří oblastí města Sydney, Bondi, Maroubra a Pymont. Nezvětralé vzorky byly odebrány z oblasti 20 cm pod povrchem pískovcového kamene a zvětralé vzorky se získaly z 2 cm pod povrchem kamene. Tyto vzorky se výrazně liší barvou, zvětralé vzorky jsou jasně oranžové a nezvětralé mají světle žlutou barvu. Pro tavení vzorků v kyselině byly použity dvě techniky. V první technice dochází k tavení peroxidem sodným a následnému rozpouštění v zirkoniových kelímcích pomocí kyseliny chlorovodíkové, druhá metoda používá rozklad v teflonových kelímcích pomocí kyseliny fluorovodíkové, dusičné, chlorovodíkové a chloristé. Nezvětralé vzorky obsahovaly velké množství Si (okolo 40 %) a malé množství Al,

Fe, K (do 10 %) jako hlavních prvků, obsah minoritních prvků (Mg, Mn, Na, Ti, V, Ca) se pohyboval v rozmezí 0,001-1 %. Pískovce Bondi obsahovaly vyšší koncentrace všech prvků kromě Si a Na, které se vyskytovaly ve vyšší koncentraci u pískovců Maroubra. U zvětralých vzorků se vyskytl nárůst u Fe, K a V, kdežto pokles u Si, Al a ostatních minoritních prvků. Výsledky potvrdily teorii, že úbytek křemíku a hliníku ve vzorcích vystavených zvětrávání je způsoben jejich nahrazováním za Fe^{3+} ve struktuře kaolinitu²³.

4.4 Písemný materiál

Elementární analýza papíru a inkoustu se prováděla použitím atomové absorpční spektrometrie. Ke stanovení obsahu kovu ve starověkých rukopisech se používala atomizace v plameni i elektrotermická atomizace. Železo a měď jsou prvky, které mohou indikovat přítomnost látek zodpovědných za degradaci papíru, takže míra jejich koncentrace může napomoci procesu uchovávání. Množství vzorku papíru vhodné pro analýzu se pohybuje v miligramech⁵.

4.5 Obrazy

AAS s elektrotermickou atomizací se používala k identifikaci kovových barviv. Vzorky se jemně odebraly z povrchu obrazu pomocí vatového tamponu. Získáno bylo asi 1–2 μg a vatový tampon se vložil do kyseliny dusičné, aby před analýzou došlo k extrakci kovového barviva. Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací ukázala na přítomnost mědi. Konkrétní kovy jsou spojené se specifickými pigmenty a pro identifikaci pigmentů pomocí detekce kovů v pigmentech většiny barev (např. Cr v zelené barvě) se používá AAS s elektrotermickou atomizací většinou v kombinaci s Ramanovou nebo infračervenou spektrometrií, protože není sama schopna tyto pigmenty identifikovat²⁴.

Metoda ICP-MS byla použita pro izotopovou analýzu olova přítomného v cinabaritu římských nástěnných obrazů. Analyzovaly se izotopy ^{206}Pb , ^{207}Pb a ^{208}Pb . Místa, odkud pochází vzorky, jsou Verona, Vicenza, Montegrotto, Padova, Pordenone, Trieste. Pro analýzu byl použit přístroj ICP-MS s kvadrupólovým analyzátozem. Běžný izotopový standard olova byl rozpuštěn v kyselině dusičné a zředěn na konečnou koncentraci $50 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (olova). 15–30 mg vzorku cinabaritu bylo rozpuštěno ve 3 ml kyseliny chlorovodíkové a 2 ml kyseliny

dusičné. Hodnoty izotopových poměrů olova u získaných vzorků byly porovnány s hodnotami izotopových poměrů olova u vzorků z Pompeie a vzorků pocházející z dolů Almaden a Idria. Porovnávaly se poměry izotopů $^{206/207}Pb$, $^{208/207}Pb$, $^{208/206}Pb$ a $^{207/206}Pb$. Stanovení původu tohoto pigmentu může přinést informace týkající se obchodních cest, které existovaly během tvorby těchto objektů²⁵.

4.6 Kovy

Složení kovových předmětů lze určit technikami AAS. Pomocí analýz metodami AAS lze určit i informace týkající se metod výroby těchto předmětů. Jedna studie ke zkoumání slitiny zlata a mědi z Kolumbie využila metodu AAS. Z artefaktu byl odstraněn malý fragment pro analýzu. Ve výsledcích analýzy byl obsah zlata 48,34 %, mědi 38,79 %, stříbra 10,71 % a železa 0,04 %. Obsah stříbra v této slitině potvrdil, že zlato pochází z Kolumbie, protože právě kolumbijské zlato obsahuje stříbro⁵.

K identifikaci kovových předmětů je výborná metoda ICP-OES. Elementární analýza prvků může pomocí této metody poskytnout cenné informace o výrobním procesu a zdroji materiálu. Příkladem využití ICP-OES bylo stanovení chemického složení římských mincí ze slitin mědi ve 103 vzorcích. V těchto vzorcích bylo stanoveno 13 prvků, tedy měď, olovo, cín, železo, nikl, stříbro, antimon, arsen, chrom, kobalt, zlato, mangan a zinek. Analýza ukázala, že byly použity dvě odlišné bronzové slitiny v období 6–66 našeho letopočtu, tedy čistý cínový bronz (měď 87 %, cín 10 %, olovo 0,2 %) a olovnatý cínový bronz (měď 78 %, cín 10 %, olovo 11 %)²⁶.

LA-ICP-MS je metoda, která byla použita k charakterizaci starověkých zlatých mincí za pomoci izotopových poměrů osmia, jako důležitého nástroje pro zjišťování původu keltského zlata. K analýze byl použit přístroj ICP-MS s devíti detektory (Faradayova klec). Byly rozlišovány signály poměrů m/z 183 (W), 184 (W + Os), 185 (Re), 186 (W + Os), 187 (Re + Os), 188 (Os), 189 (Os), 191 (Ir) a 193 (Ir). Hlavní výhodou je nízká spotřeba vzorku a možnost lokalizovaného odběru. Kontaminace vzorku většinou není problém, protože nedochází k žádné chemické přípravě vzorku. Laserová ablace umožňuje stanovit koncentrace nebo distribuci izotopových poměrů na malé ploše vzorku. Stanovení distribuce izotopových poměrů osmia ve starověkých artefaktech umožňuje odpovědět na archeologickou otázku, odkud keltské zlaté mince pochází²⁷.

Metoda LA-ICP-MS byla použita k analýze pozdních římských mincí, které jsou vyrobeny ze složité slitiny mědi (Cu-Sn-Pb-Ag) a mají postříbřený povrch. Předchozí analýzy nedokázaly vyřešit technologické otázky a hlavně proces postříbření. Cílem analýzy těchto mincí bylo zjistit specifické znaky jejich mikrostruktury a pokovování povrchu. Analyzováno bylo 65 mincí ze 13 různých mincoven. K analýze byl použit přístroj s kvadrupólovým analyzátozem a analyzovány byly stříbro, rtuť, měď, cín a olovo. Rtuť byla poprvé analyzována na povrchu těchto mincí. Výsledky analýzy mincí pomocí LA-ICP-MS ukázaly, že na povrchu mincí byla přítomna rtuť a byla spojená s pokovováním povrchu. Tato metoda pomohla k identifikaci amalgámového stříbření při výrobě mincí²⁸.

4.7 Mumie

Pomocí LA-ICP-MS bylo analyzováno 49 starověkých vlasů na obsah olova pro zjištění kontaminace olovem. Vzorky patřily starověkému lovcí nazývanému „Chinchorro“, který obýval část pouště Atacama na severním pobřeží Chile asi 5000-1500 před naším letopočtem. Analyzovány byly také vzorky patřící zemědělskému obyvatelstvu z doby 1000-1400 našeho letopočtu a vzorky moderních lidí. Sada standardů vlasů ze stejné oblasti byla využita ke kalibraci. Vzorky vlasů byly promyty destilovanou vodou a acetonem, vysušeny a navázilo se asi 50 mg vlasů. Pomocí kyseliny dusičné byly rozpuštěny v teflonové nádobce. K analýze byl použit přístroj s kvadrupólovým analyzátozem. Koncentrace olova ve vlasech se pohybovala v rozmezí $2,2 \mu\text{g} / \text{g}$ a $12,8 \mu\text{g} / \text{g}$. 21 ze 49 vzorků ukázalo, že koncentrace olova je vyšší než průměrná hodnota $5 \mu\text{g} / \text{g}$ u neexponovaných osob. Hodnoty koncentrací olova u vlasů ze všech pohřebišť, kromě jednoho, byly větší než průměrná hodnota, ale odlehlé hodnoty silně ovlivnily průměrnou koncentraci a ukázalo se, že „Chinchorro“ a venkovští lidé z té doby nebyli široce vystaveni olovu²⁹.

5. ZÁVĚR

Tato práce byla zaměřena na charakterizaci archeologicky významných předmětů pomocí metod atomové spektrometrie. U těchto objektů se sledovalo chemické složení, výrobní proces, původ či rozlišení pravého předmětu od jeho napodobeniny.

V kapitole aplikace metod atomové spektrometrie v analýze archeologických objektů byly uvedeny praktické příklady metod atomové spektrometrie v analýze keramiky, skla, kamene, obrazů, kovů, aj. Např. metoda AAS napomohla k rozdělení keramického zboží z Číny do dvou období (3. – 10. století a 10. – 14. století). Metoda ICP-OES dokázala rozdělit úlomky čínského skla podle chemického složení na místa, odkud pocházely. ICP-MS analýza rozlišila bílý porcelán z pecí Ding od jeho imitací z pecí Jiexiu a Guantai čínské dynastie Song. LA-ICP-MS metoda byla použita k identifikaci amalgámového stříbření mincí. Z uvedených příkladů lze odvodit, že metody atomové spektrometrie mají velký význam pro analýzu archeologických objektů.

V přechodu od optické emisní spektrometrie, přes atomovou absorpční spektrometrii patří mezi nejpoužívanější metody v analýze archeologických objektů ICP-OES a ICP-MS, metoda ICP-MS se jeví jako velmi slibná metoda pro chemické a izotopové studie archeologických objektů.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Warwick B., Trump D.: *The Penguin Dictionary of Archaeology*. Penguin Books, London 1982.
2. Bahn P., Renfrew C.: *Archaeology: theories, methods and practice with over 500 illustrations*. Thames and Hudson, London 1994.
3. Pollard M., Batt C., Stern B., Young S.M.M.: *Analytical Chemistry in Archaeology*. Cambridge University Press, New York 2007.
4. Goffer Z.: *Archaeological Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey 2007.
5. Stuart B.M.: *Analytical Techniques in Material Conservation*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester 2007.
6. Čopíková J., Uher M., Lapčík O., Moravcová J., Drašar P.: Chem. Listy 99, 802 – 816 (2005).
7. Kratochvíl B., Švorčík V., Vojtěch D.: *Úvod do studia materiálů*. Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha 2005.
8. Feliu M.J., Edreira M.C., Martín J.: Anal. Chim. Acta 502, 241 – 250 (2004).
9. Cacut L.: *Horniny a minerály*. Nakladatelství dům OP, Praha 1994.
10. Jirásek J., Vavro M., Jiránek J.: Chem. Listy 103, 647 – 651 (2009)
11. Kameníček J., Šindelář Z., Pastorek R., Kašpárek F.: *Anorganická chemie*. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc 2006.
12. Křížková S., Adam V., Kizek R.: Chem. Listy 103, 559 – 568 (2009).
13. Mestek O., Fonverne A., Polák J.: Chem. Listy 99, 718 – 725 (2005).
14. Černohorský T., Jandera P.: *Atomová spektroskopie*. Univerzita Pardubice, Pardubice 1997.
15. Klouda P.: *Moderní analytické metody*. Pavel Klouda, Ostrava 2003.
16. Volka K. a kol.: *Analytická chemie II*. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha 1995.
17. Hill S.J.: *Inductively Coupled Plasma and its Applications*. Blackwell Publishing Ltd, Plymouth 2007.
18. Lajunen L.M.J.: *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1992.
19. Mihaljevič M., Strnad L., Šebek O.: Chem. Listy 98, 123 – 130 (2004).

20. Ciliberto E., Spoto G.: *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*. John Wiley & Sons, Inc., New York 2000.
21. Li Bao-ping, Greig A., Zhao Jian-xin, Collerson K.D., Quan Kui-shan, Meng Yao-hu, Ma Zhong-li: *Journal of Archaeological Science* 32, 251 – 259 (2005).
22. Zhang B., Cheng H.S., Ma B., Li Q.H., Zhang P., Gan F.X., Yang F.J.: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 240, 559 – 564 (2005).
23. Friolo K.H., Stuart B., Ray A.: *Journal of Cultural Heritage* 4, 211 – 220 (2003).
24. Goltz D.M., Coombs J., Marion C., Cloutis E., Gibson J., Attas M., Choo-Smith L.-P., Collins C.: *Talanta* 63, 609 – 616 (2004).
25. Mazzocchin G.A., Baraldi P., Barbante C.: *Talanta* 74, 690 – 693 (2008).
26. Lönnqvist K.K.A.: *Archaeometry* 45, 45 – 60 (2003).
27. Junk S.A.: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 181, 723 – 727 (2001).
28. Vlachou-Mogire C., Stern B., McDonnell J.G.: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 265, 558 – 568 (2007).
29. Bartkus L., Amarasiriwardena D., Arriaza B., Bellis D., Yañez J.: *Microchemical Journal* 98, 267- 274 (2011).

7. SEZNAM ZKRATEK

AAS	Atomic absorption spectroscopy, atomová absorpční spektrometrie
AFS	Atomic fluorescence spectroscopy, atomová fluorescenční spektrometrie
DCP	Direct current plasma, stejnosměrný proud plazmatu
EDL	Electrodeless discharge lamp, bezelektroodová výbojka
ETA	Electrothermal atomization, elektrotermická atomizace
ETV	Electrothermal vaporization, elektrotermické odpařování
FA	Flame atomization, plamenová atomizace
HCL	Hollow cathode lamp, výbojka s dutou katodou
HF	High-frequency, vysokofrekvenční
ICP	Inductively coupled plasma, indukčně vázané plazma
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry, optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
LA	Laser ablation, laserová ablace
MIP	Microwave-induced plasma, mikrovlnně-indukční plazma
OES	Optical emission spectroscopy, optická emisní spektrometrie
RF	Radio frequency, radiofrekvenční
TOF	Time of flight, analyzátor doby letu
UV	Ultraviolet, ultrafialové záření
VIS	Visible, viditelné záření