

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

Fakulta přírodovědecká

Katedra analytické chemie

APLIKACE ATOMOVÉ SPEKTROMETRIE V GEOLOGII

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor práce:

Michaela Žejdlíková

Studijní obor:

B 1407 Chemie

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. David Milde, Ph.D.

Olomouc 2014

SOUHRN

Tato bakalářská práce je v podobě literární rešerše zaměřena na metody atomové spektrometrie a jejich využití v analýze geologických materiálů. V první části jsou uvedené geologické objekty, které jsou zkoumány. Druhá část je zaměřena na metody atomové spektrometrie, jejich princip a popis instrumentace. V třetí části jsou uvedené praktické příklady využití těchto metod v analýze geologických materiálů.

SUMMARY

This thesis is background research and is focused on methods of atomic spectrometry and their usage in the analysis of geological materials. The first part lists geological objects which are commonly analysed. The second part focuses on the methods of atomic spectrometry, their principles and description of the instruments. In the third part practical examples of the use of these methods in the analysis of geological materials are described.

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně. Veškeré literární zdroje a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny 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. 2014

.....

Ráda bych poděkovala Ing. Davidu Mildemu, Ph.D. za cenné rady, věcné připomínky, vstřícnost při konzultacích a čas, který mi věnoval při psaní této bakalářské práce.

Obsah

1. ÚVOD	1
2. OBJEKTY SLEDOVANÉ V GEOLOGII	2
2.1 Minerály	2
2.1.1 Vznik minerálů	2
2.1.2 Rozdělení minerálů	3
2.2 Horniny	3
2.2.1 Horniny vyvřelé (magmatické)	3
2.2.2 Horniny usazené (sedimenty)	5
2.2.3 Horniny metamorfované	7
2.3 Půdy	8
2.3.1 Vznik půd	8
2.3.2 Půdní profil	8
2.3.3 Půdní typy	9
3. ATOMOVÁ SPEKTROMETRIE	10
3.1 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)	12
3.1.1 Zdroje záření v AAS	12
3.1.2 Optický systém	14
3.1.3 Atomizátor	14
3.1.4 Detektor	14
3.1.5 Plamenová AAS	14
3.1.6 AAS s elektrotermickou atomizací	15
3.1.7 Hydridová AAS	16
3.1.8 Interference matrice	16
3.2 Optická emisní spektrometrie (OES)	16
3.2.1 Budící zdroje	17
3.2.2 Disperzní zařízení	17
3.2.3 Detektor	17
3.2.4 Plamenová fotometrie	17
3.2.5 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)	18

3.2.6 Laser – Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS).....	20
3.3 Atomová fluorescenční spektrometrie (AFS)	20
3.4 Hmotnostní spektrometrie (MS)	21
3.4.1 Hmotnostní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP-MS)	22
3.4.2 Hmotnostní spektrometrie s termickou ionizací (TIMS)	23
3.5 Rentgenfluorescenční analýza (XRF)	23
3.5.1 Buzení.....	23
3.5.2 Monochromatizace záření	24
3.5.3 Detekce záření	24
3.5.4 Zpracování naměřených dat	25
3.5.5 Vliv matrice.....	25
3.6 Metody analýzy povrchů.....	25
3.6.1 Elektronová mikroanalýza (Elektronová mikrosonda)	25
3.6.2 Elektronová spektrometrie	26
3.7 Porovnání metod	27
4. APLIKACE ATOMOVÉ SPEKTROMETRIE V GEOLOGII.....	28
4.1 Odběr a příprava vzorku	28
Odběr vorku.....	28
Příprava vzorku	29
4.2 Horniny a minerály	29
4.2 Sedimenty	31
4.3 Uhlí	33
4.4 Půdy	34
5. ZÁVĚR.....	35
6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	36
7. SEZNAM ZKRATEK	38

1. ÚVOD

Geologie je věda o složení, stavbě a vývoji Země. Zabývá se zejména studiem její svrchní části, litosféry a zemského pláště.¹ Zkoumá složení, stavbu a historický vývoj Země. Také se zabývá pochody, které probíhají uvnitř planety.

Jedná se o vědu deskriptivní, historickou, analytickou a časoprostorovou. Je rozdělena do mnoha oborů, které mohou být aplikované i vědecké.²

Jako nejjednodušší dělení geologie můžeme považovat rozdělení historické a fyzikální.

Fyzikální geologie se zabývá ději, které probíhají na zemském povrchu a materiály, které těmito procesy vznikly. Jako příklad dějů lze uvést vulkanické erupce, růst hornin, zemětřesení, formování rudných ložisek. Příklady materiálů jsou půdy, horniny, minerály, láva a voda.

Historická geologie se zabývá událostmi, které se odehrály v minulosti, a snaží se nám tedy odpovědět například na otázky, kdy byly zformovány oceány, kdy se objevily první stromy, nebo proč vyhynuli dinosauři.³

Geologie je rozmanitá věda. Vzhledem k tomu, že tato práce je zaměřena na atomovou spektrometrii, budu se dále zabývat jen některými objekty, které geologie zkoumá.

2. OBJEKTY SLEDOVANÉ V GEOLOGII

Předmětem studia jsou objekty neživé přírody, které můžeme označit jako geologické struktury. Jsou tvořeny tělesy magnetických, sedimentárních i metamorfovaných hornin a jsou to struktury primární. Jsou výsledkem a také důležitým záznamem geologických pochodů. Tato tělesa také mohou ovlivňovat mladší pochody, při kterých dochází ke změnám, a vzniklé struktury nazýváme sekundární.¹

2.1 Minerály

Minerály jsou chemické prvky a jejich sloučeniny, které vznikly chemickými pochody. Tvoří základní stavební prvky hornin, které pak tvoří zemskou kůru. Pokud se v některém místě kumulují ve větším množství, mohou se stát předmětem těžby a zdrojem nerostných surovin.⁴

Každý minerál se vyznačuje specifickou stejnorodou krystalickou strukturou, jejímž projevem je krystal. Tato struktura je odrazem prostorového pravidelného, periodicky se opakujícího uspořádání atomů, iontů nebo molekul. Nejmenší prostorovou buňku, která se periodicky opakuje, nazýváme krystalová mřížka. Krystalové struktury mohou být na základě souměrnosti rozděleny do 7 základních krystalografických soustav: triklinické, monoklinické, kosočtverečné, trigonální, hexagonální, tetragonální a kubické.⁵

2.1.1 Vznik minerálů

Minerály vznikají v přírodě za různých fyzikálních podmínek. Ty mohou být např. teplota, tlak, oxidační nebo redukční podmínky, složení systému, ze kterého minerály krystalizují aj. Jejich vznik také ovlivňují různé geologické procesy, jako je např. magmatická a vulkanická činnost, metamorfni, hydrotermální pochody a sedimentární procesy.⁵

Magnetické procesy

Postupným chladnutím magmatu vznikají krystalizační centra, kolem kterých se shlukují další částice a narůstají tak jednotlivé minerály. Takto vznikají klasické horninotvorné minerály jako například olivín, pyroxeny atd.⁴

Procesy pozdní fáze magnetické krystalizace

Zbytková tavenina, která vznikla vykrytáním magmatu, je obohacena prvky, které se špatně vážou do krystalické mřížky magmatického minerálu. Tyto prvky poté krystalizují a vzniklé horniny mají hrubozrný charakter. Příkladem mohou být pegmatity.⁴

Hydrotermální procesy

Tyto procesy jsou vázány na přehřáté minerální roztoky. Tyto roztoky jsou většinou ohřívány magmatickými horninami. Takto mohou vznikat například sulfidy.⁴

Hypergenní procesy

Jedná se o procesy zvětrávání. Kdy z nestabilních minerálů procesem zvětrávání vzniká minerál stabilní. Minerál je obecně stabilní za podmínek, za kterých vznikl. Čím více

se podmínky mění, tím je méně stabilní. Mezi nejčastější procesy zvětrávání můžeme zařadit hydrolyzu, hydrataci a oxidaci. Touto cestou vznikají nejčastěji jílovité minerály.⁴

Sedimentární procesy

Minerály, které odolávají zvětrávání, jsou jen mechanicky rozrušeny a transportovány do míst, kde mohou být akumulovány. V rámci tohoto procesu mohou vznikat minerály nové, chemicky vysrážené z nízkoteplotních roztoků.⁴ K usazování dochází na souši, ve vodních tocích, v mořích, jezerech, v umělých vodních nádržích i v podzemních prostorech.⁶

Metamorfni procesy

Během těchto procesů dochází ke změně původního mineralogického složení horniny. Výsledné minerální složení horniny je závislé na protolytu (složení původní horniny) a metamorfních podmínkách. Mezi metamorfni minerály patří například sillimanit, kyanit, granát.⁴

2.1.2 Rozdělení minerálů

Minerály můžeme dělit na prvotní (primární). Jestliže tyto minerály projdou změnou, pak rozlišujeme minerály druhotné (sekundární).⁷ Dále horninotvorné minerály můžeme dělit na podstatné (hlavní) a přídatné (vedlejší). Podstatné minerály zpravidla rozhodují o klasifikaci hornin. Přídatné minerály pak určují druh v dané skupině hornin.⁶ Jiná klasifikace rozděluje minerály na světlé (salické) s převahou křemíku a hliníku a tmavé (mafické) s podstatným množstvím hořčíku a železa.⁷ V neposlední řadě systematická mineralogie klasifikuje minerály do jedenácti tříd: prvky, halovce, siřičky, kysličníky, uhličitany, sírany, spinelidy, fosforečnany, dusičnany, křemičitany a nerosty organického původu.⁸

2.2 Horniny

Horninou nazýváme neživou přírodninu.⁹ Mohou být tvořeny jedním druhem minerálu a nazýváme je stejnorodé (jednoduché, monominerální). Horninám různorodým pak říkáme složené (polyminerální).

Dále horniny mohou být zčásti sypké, jsou-li jejich části volné a nespojené (písek). Jestliže jsou srostlé, jde o horniny pevné. Některé mohou tvořit celá pohoří, jiné tenké vrstvy nebo výplň v puklinách. Tuto vlastnost charakterizuje mohutnost horniny. Dělit je můžeme také na základě velikosti minerálních složek na velkozrnné, hrubozrnné, velikosti středního zrna a jemnozrnné.⁸

Chemické a minerální složení hornin jsou důležitými znaky ke klasifikaci. Nejsou ale dostačující k určení původu horniny. Dalšími důležitými vlastnostmi jsou textura (stavba), struktura (sloh) a tvar horniny.⁶

Horniny jsou trojího druhu: horniny vyvřelé (magmatické), horniny usazené (sedimentární) a horniny přeměněné (metamorfované).⁹

2.2.1 Horniny vyvřelé (magmatické)

Tyto horniny vznikly utužením žhavého tekutého magmatu.

Magma

Magma je žhavá tavenina, ve které převládají kyslíkaté sloučeniny prvků. Většina v podobě křemičitanů, ale jsou zde i jiné sloučeniny např. sirté a halové.¹⁰ Magma vzniká v zemském plášti tavením hornin. Toto tavení závisí na typu horniny, tlaku a teplotě.¹¹ Teplotu magmatu lze měřit jen zřídka. U zásadité lávy byly naměřeny maximální teploty okolo 1200 °C. U kyselých láv bývá teplota nižší. Teplotu magmatu v hloubce nelze přímo měřit. O tom, jak magma tuhlo, nám podává informace pozorování bodů tavitelnosti jednotlivých minerálů, ze kterých se vyvřelá hornina skládá. Hustota magmatu je nižší než hustota horniny, která vznikla krystalizací. Tedy při tuhnutí magmatu se hustota zmenšuje a nastává kontrakce hmoty.¹⁰ Při rychlém ochlazení vznikají nedokonalé krystalky a magma tuhne sklovitě. Naopak chladne-li magma pomalu, vznikají velké a dokonalejší krystaly. Magma je obvykle uloženo v magmatických hnízdech v zemské kůře (krby). Těžší složky klesají dolů a dochází k diferenciaci magmatu. Na spodu se tedy tvoří horniny zásadité (těžší).⁸ Diferenciace magmatu závisí na teplotě a na oblastech litosférického talku.¹²

Rozdělení vyvřelých hornin

Podle toho, za jakých podmínek magma utuhlo, rozeznáváme tři typy hornin:

- Hlubinné horniny – magma utuhlo ve větších hloubkách pod zemským povrchem. Tyto horniny tvoří obrovské masivy, které se dospodu rozšiřují, takže jejich podloží neznáme.
- Výleonné horniny – magma vystoupilo na povrch, rozlévalo se a utuhlo přímo na něm. Patří sem také podpovrchové horniny, které vznikly vystoupaním magmatu těsně pod povrch, kde utuhlo.
- Žilné horniny – magma vyplnilo trhliny a pukliny v různých hloubkách pod zemským povrchem a utuhlo v nich.

Horninám, které utuhly pod zemským povrchem, říkáme intruzivní (hlubinné, žilné) a horninám, které utuhly po proniknutí na zemskou kůru, říkáme extruzivní (výleonné).⁶

Struktury vyvřelých hornin (slohy)

Struktura je dána velikostí horninotvorných součástí a jejich vývojem.⁸

Vyvřeliny, které mají přibližně stejně velké součásti, nazýváme stejnoměrně (rovnoměrně) zrnité (žuly, diority). Druhou strukturou jsou vyvřeliny nestejnóměrně zrnité (porfyrické). Přechným typem mezi strukturou rovnoměrnou a porfyrickou je struktura porfyrovitá.⁶

Rovnoměrně zrnité struktury:⁶

- grafitická (žulová) struktura – má tmavé součásti (tmavá slída, pyroxeny atd.),
- gabrová struktura – obsahuje živce, které tvoří dokonalejší struktury než tmavé minerály,

- ofitická struktura – světlá živcová zrna tvoří kostru, kterou vyplňují zrna tmavých minerálů,
- intersertální struktura – podobá se orfické, výplň mezi živci tvoří vulkanické sklo,
- aplitická struktura – všechny převážně světlé součásti mají drobné zrno.

Porfyrické struktury:⁶

- trachytická struktura – má jemné jehličkovité krystalky živců v základní hmotě, které jsou proudovitě uspořádány kolem větších krystalů (vyrostlic),
- pilotaxitická struktura – také má jehličkovité krystalky živců, ale ty jsou v základní hmotě neuspořádaně,
- hyalopilitická struktura – kromě jehličkovitých krystalů je zde i sklo,
- vitrofyrická struktura – základní hmota je celá sklovitá,
- radiálně paprscitá struktura – jehličky živců tvoří v základní hmotě kulovité útvary s paprscitou stavbou kolem vyrostlic.

Textury vyvřelých hornin (stavby)^{6,10}

- Centrická textura – tuhnutí začíná od středisek, na které se postupně nabalují partie ztuhlé později.
- Všesměrně zrnitá textura – horninotvorné útvary jsou orientovány všemi směry. Je to textura nejčastější.
- Paralelní textura – je rovnoběžná a vznikla působením tlaku při tuhnutí magmatu.
- Šmouhovitá textura – vznikla prouděním magmatu, tvoří ji šmouhy ze světlých nebo tmavých minerálů.

2.2.2 Horniny usazené (sedimenty)

Vznikly usazováním na zemském povrchu, v moři, ve vodních tocích, jezerech i zálivech.⁸ Tím, že vznikaly za různých podmínek a v různém prostředí, mají různé textury a struktury.¹³

Sedimenty můžeme rozdělit do tří skupin: 1. sedimenty mechanické (úlomkovité) – vznikly usazením úlomků starších hornin, 2. sedimenty chemické – vznikly srážením a vylučováním látek rozpuštěných ve vodě, 3. sedimenty organogenní (biolity) – vznikly usazením pozůstatků odumřelých organismů.⁶

Mechanické sedimenty

Tyto sedimenty vznikly nahromaděním úlomků ze starších hornin. Materiál se může usazovat tam, kde došlo k rozrušení horniny, nebo může docházet k jeho přenosu pomocí zemské gravitace, deště, větru, ledu nebo tekoucí vody.

Proces usazování těchto sedimentů lze rozdělit do několika kroků: 1. rozrušení starší horniny, 2. přemístění (transport), 3. usazení přemístěného materiálu, 4. stmelení usazeného materiálu. Pokud je součástí usazování i stmelení, jde o sedimenty pevné. Jestliže stmelení není součástí procesu usazování, jde o sedimenty sypké (volné).

Sypké sedimenty

Můžeme je dále dělit podle velikosti na hrubozrnné (psefity), jemnozrnné (psammity) a velmi jemné (pelity). Toto rozdělení je typické pro svahové uložení, říční koryta, skalnaté mořské břehy (díky přílivu a odlivu dochází k třídění úlomků skal). Ledovcové uložení nebývají tříděny podle velikosti.

Psefity rozlišujeme ostrohranné a zaoblené. Příkladem ostrohranných psefitů jsou horské kamenité sutě. Dostanou-li se do vody, dojde k opracování hran a vzniku zaoblených psefitů. Psammity jsou tvořeny písky mořskými, říčními, větrnými a glaciálními. Složení písků závisí na původní hornině, ze které vznikl, a na činitelích, které jej přemísťovali. Pelity tvoří nejčastěji jílovité bahno a hleny, které se ukládají v dolních částech říčních toků a mořském dně.

Pevné sedimenty

Ke vzniku těchto sedimentů je potřeba pojiva (tmelu). Pojivo může vznikat krystalizováním při usazování, ve většině případů se ale tvoří až po usazení. Tmel vyplňuje mezery a póry mezi jednotlivými úlomky zcela nebo jen částečně a na tom pak záleží pevnost sedimentu.¹⁰

Chemické sedimenty⁶

Vznikly chemickým vylučováním, srážením a krystalizací látek, které byly rozpuštěny ve vodě. Tímto způsobem vznikly následující sedimenty:

- Křemičité chemické sedimenty – vyskytují se ve vulkanických oblastech, tvoří terasovité usazeniny kolem gejzírových kráterů a kolem vývěrů horkých pramenů.
- Chemické sedimenty uhličitanu vápenatého – vylučují se z horkých pramenů, které obsahují rozpuštěný uhličitan vápenatý, ochlazením.
- Magnezit – vznikl ve vápencových oblastech působením hořečnatých termálních vod, uhličitan vápenatý byl pak nahrazen uhličitanem hořečnatým.
- Sedimentární železné rudy – patří sem většina těžitelných železných ložisek, vznikly srážením železitých látek za různých podmínek.
- Solné uložení (evapority) – vznikly odpařováním mořské vody nebo jezer, patří sem sírany, chloridy, dusičnany, bromidy, jodidy atd.

Organogenní sedimenty⁶

Podle toho, jaké organismy se účastní tvorby sedimentů, rozlišujeme:

- Sedimenty biochemické – vznikají fyziologickými pochody organismů, patří sem např. vápence.
- Sedimenty biomechanické – vznikají nahromaděním pevných organismů např. skořápek a krunýřů.

- Sedimenty hořlavé (kaustobiolity) – vznikly nahromaděním odumřelých částí organismů a rostlin. Patří sem např. rašelina, uhlí a nafta.

Kaustobiolity

Slouží většinou jako zdroje energie.

Rašeliny – vznikají pod vodou rozkladem rostlinných zbytků za nepřístupu kyslíku.

Uhlí a uhelná ložiska – vznikly nahromaděním rostlinných a živočišných těl. Uhlí se většinou skládá z uhlíku, vodíku, kyslíku, dusíku a síry. Ložiska se tvořila v kotlinách či pánvích hlavně v karbonu a třetihorách.

- Černé uhlí – má vyšší hustotu, obsah uhlíku a výhřevnost než uhlí hnědé.
- Hnědé uhlí – vyznačuje se hnědou barvou, má nižší stupeň prouhelnění a výhřevnost. Obsahuje také více vody, pryskyřice a voskových látek.

Naftová ložiska – ropa (nafta) je kapalina složená z různých uhlovodíků. Podle těchto uhlovodíků rozlišujeme naftu lehkou a těžkou. Ropná ložiska vznikla rozkladem bílkovin a tuků drobných mořských organismů.⁶

2.2.3 Horniny metamorfované

Tyto horniny vznikají přeměnou hornin vyvřelých, sedimentárních nebo metamorfovaných, již vzniklých. Přeměny (metamorfózy) způsobují endogenní (vnitřní) činitelé jako např.: zemské teplo, vnitřní tlaky, magma, vodné roztoky, přehřáté páry nebo plyny.⁷

Při metamorfóze se nemění chemické složení horniny (ischemické přeměny) nebo mohou být zanášeny nové chemické prvky (náhradové přeměny). Pokud se přeměňuje již metamorfovaná hornina, jde o polymetamorfózu.⁶

Podle činitelů, kteří se nejvíce podílejí na přeměně, rozlišujeme metamorfózy:

- Tepelné (termické) – hl. činitelem je vysoká teplota, dochází k překrystalizování původních součástí. Mění se struktura a zčásti nerostné složení.
- Tlakové (dynamické) – hl. činitelem je buď všesměrný (hydrostatický) nebo orientovaný tlak. Dochází ke změně textury a částečně složení horniny.
- Hydrotermální – hl. činitelem jsou horké chemické roztoky a páry. Tyto přeměny jsou hlavně kolem rudných žil. Mění se nerostné a chemické složení horniny.
- Pneumatolytické – hl. činitelem jsou plyny a přehřáté páry v blízkosti magmatických masivů. Mění se chemické a nerostné složení horniny.

Podle rozsahu a intenzity mohou být přeměny kontaktní (dotykové), které probíhají hlavně v sedimentárních horninách na styku, a dislokační, která jsou vázány jen na některé geologické struktury.⁷

Rozdělení metamorfovaných hornin:⁶

- Dynamometamorfované (tlakově přeměněné) horniny – často se rozpadají, tyto horniny mají tedy horší vlastnosti než původní.
- Kontaktně metamorfované horniny – metamorfuji po obvodě a v blízkosti vyvřelin. Kyselé vyvřeliny způsobují silnější přeměnu než bazické. Vzniklé horniny mají větší tvrdost a pevnost.
- Regionálně metamorfované horniny – metamorfóza probíhá v obrovských plošných rozměrech. Intenzita přeměny závisí na podmínkách prostředí.

2.3 Půdy

2.3.1 Vznik půd

Zvětralé horniny vytváří na povrchu vrstvu – zvětralinový plášť. Půda se vyvíjí na tomto plášti působením podnebí a půdotvorných činitelů. Půdní činitelé působí na výchozí zeminu a člení ji na půdní profil. Faktory, které působí přímo na přeměnu substrátu, jsou voda, teplota a vodíkové ionty. Faktory, které působí nepřímo, jsou podnebí, organismy, reliéf a čas.⁶

2.3.2 Půdní profil

Přemísťováním, vyluhováním a promýváním složek se původní homogenní substrát půdy rozčleňuje v heterogenní. Vzniklé pásma jsou označovány jako horizonty.

- Horizont A – je humózní pásmo, kde je vázaná hlavní biologická činnost v půdě. Je zbarven do šeda díky obsahu humusu.
- Horizont B – hromadí se zde vyluhované a proplavované látky z horizontu A. Barva pak závisí na látkách – hnědý (železité), červený (sloučeniny Mn), černošedý (humus).
- Horizont C – matečná hornina, nebo její zvětralina.

Jednotlivé horizonty se skládají ze tří hlavních složek: pevné, kapalně a plynné. Pevné určují skladbu půdy. Mají organické i anorganické složky vzájemně stmeleny a mezi nimi jsou póry různých velikostí a tvaru. Kapalně fáze jsou tvořeny půdní vodou a zdrojem jsou atmosférické srážky. Plynně fáze tvoří půdní vzduch, který obsahuje desetkrát více oxidu uhličitého než atmosféra.

Rozlišujeme také tři základní skladby půdy: sypká (neobsahuje koloidní složky), souvaná (má vysoký podíl koloidních složek) a agregátová (jednotlivé částice stmeleny do shluků – agregátů).⁶

2.3.3 Půdní typy⁶

- Terestické půdy (suchozemské) – patří sem hlavně surové půdy, černozemě, hnědozemě a plastosoly.
- Semiteristické půdy – vývoj určuje výška hladiny podzemní vody.
- Suhydričné půdy – tvoří se trvale pod vodou.
- Rašelinné půdy – mají vysoký obsah humózních látek, které vznikly nedokonalým rozložením rostlinných zbytků pod vodou.

3. ATOMOVÁ SPEKTROMETRIE

Metody, které řadíme do atomové spektrometrie, jsou založeny na interakci elektromagnetického záření s volnými atomy v plynném stavu. Při této interakci může dojít k absorpci nebo emisi záření vždy po určitých kvantech. Tato kvanta – fotony mají určitou energii, která je dána vztahem:

$$E = h \cdot \nu \quad (1)$$

kde ν je frekvence záření, h je Planckova konstanta, která má hodnotu $6,6256 \cdot 10^{-34}$ J·s. Energie látky, která absorbuje foton, se zvětší o energii fotonu, která musí být rovna energetickému rozdílu dvou kvantovaných stavů atomu. To vyjadřuje Planckův zákon:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h \cdot \nu \quad (2)$$

kde E_2 je energie vyššího a E_1 energie nižšího stavu. Při emisi atom vyzáří foton a energie atomu se sníží o energii fotonu.¹⁴

Elektrony se za normálních podmínek nacházejí v základním stavu. Přejechy mezi jednotlivými hladinami se řídí výběrovými pravidly. Přejechy elektronů, které neposkytují spektrální čáry, se označují jako zakázané. Přejechy, které poskytují spektrální čáry, jsou přejechy dovolené a řídí se výběrovými pravidly:

- 1) Libovolné změny hlavního kvantového čísla jsou povoleny (1s-2p, 1s-3p, 1s-4p).
- 2) Celkové vedlejší kvantové číslo L se může měnit o jednotku $\Delta L = \pm 1$ (s-p, d-p, nepovoleny d-s, s-s)
- 3) Nesmí se při přechodu měnit spin elektronu ani celkové kvantové číslo S : $\Delta S = 0$.
- 4) Celkové vnitřní kvantové číslo se buď nemění, nebo se mění o jednotku $\Delta J = 0$, $\Delta J = \pm 1$

Hodnota šířky spektrální čáry je dána přirozenou šířkou spektrální čáry. Odpovídá intervalu $\Delta \lambda = 10^{-5}$ nm. Systémy obsahující velký počet interagujících částic, způsobují rozšíření spektrální čáry. Jde hlavně o Dopplerovo a Lorentzovo rozšíření.

Částice mají určité kinetické energie a pohybují se různými rychlostmi a směry ke směru záření. Dopplerův jev tedy způsobí, že dojde ke zvýšení frekvence emitovaného nebo absorbovaného záření, jestliže se zdroj pohybuje k pozorovateli a opačně. Reálné zdroje tedy produkují kratší nebo delší vlnové délky, než odpovídá přirozené šířce spektrální čáry.

Lorentzovo rozšíření je způsobeno v důsledku srážení emitujících nebo absorbujících částic s dalšími částicemi soustavy. Při srážkách dochází k deformaci atomových orbitalů a tím i ke změně energie příslušných stavů.

Kombinací těchto efektů vzniká skutečný profil čar tzv. Voightův profil.¹⁴

Intenzita spektrálních čar závisí na počtu atomů ve výchozím stavu, statistické váze stavu a na pravděpodobnosti přechodu z výchozího do výsledného stavu.

Počet atomů ve výchozím stavu je dán Boltzmanovým zákonem:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta E}{k \cdot T}\right)} \quad (3)$$

kde N_2 je počet částic v excitovaném stavu, N_1 je počet částic v základním stavu, g_1 a g_2 jsou statické váhy základního a excitovaného stavu, ΔE je energetický rozdíl mezi oběma stavy, T je teplota a k je Boltzmanova konstanta ($1,3 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$). Poměr počtu atomů se zvyšuje s rostoucí teplotou a klesá se zvyšujícím se energetickým rozdílem hladin.

Statistická váha stavu je dána stupněm degenerace stavu tedy počtem podhladin, které mají stejnou energii.

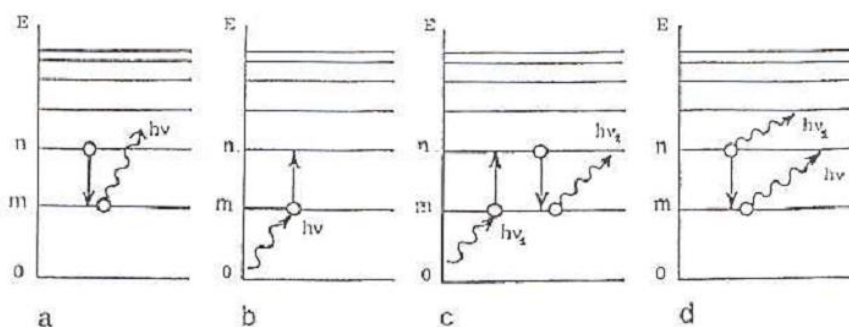
Pravděpodobnost přechodu závisí na symetrii vlnových funkcí obou stavů.¹⁴

V atomové spektrometrii sledujeme:

- valenční (vnější) elektrony – v oblasti záření UV/VIS (AAS, OES, AFS)
- subvalenční (vnitřní) elektrony – v oblasti rentgenového záření (XRF)
- povrchy pomocí metod elektronové mikroanalýzy a elektronové spektrometrie.

V optické atomové spektrometrii dochází ke čtyřem základním jevům, které vedou ke změně kvantované energie valenčních elektronů.¹⁴

- samovolné vyzařování (spontánní emise) - optická (atomová) emisní spektrometrie
- absorpce záření – atomová absorpční spektrometrie
- sekundární emise – atomová fluorescenční spektrometrie
- vynucená emise – lasery (používané jako zdroje záření)



Obr. 1. Schéma znázornění přechodu elektronu při spontánní emisii (a), absorpci (b), sekundární emisii (c), stimulované emisii (d) fotonu¹⁴

3.1 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Je to rozšířená metoda anorganické prvkové analýzy, má velké uplatnění a je snadno dostupná. Lze stanovit až 68 prvků periodické soustavy o velmi nízkých koncentracích.¹⁴

Principem metody je pohlcení části elektromagnetického záření volnými atomy v plynném stavu. Absorpce záření závisí na koncentraci absorbující látky a na tloušťce absorbující vrstvy. To vyjadřuje Lambertův-Beerův zákon:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot b \cdot c \quad (4)$$

kde A je absorbance, ε je molární absorpční koeficient ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), b je tloušťka absorbované vrstvy látky (cm), c je koncentrace látky ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) a index λ je vlnová délka, při které látka absorbuje (nm).¹⁵

Atomový absorpční spektrometr se skládá ze zdroje záření, atomizátoru, monochromátoru, detektoru a zařízení ke zpracování signálu.

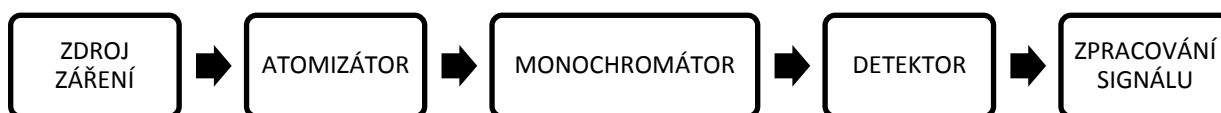


Schéma I. Blokové schéma atomového absorpčního spektrometru¹⁴

3.1.1 Zdroje záření v AAS

Nejvíce se uplatňují čárové zdroje, které emitují energii soustředěnou do úzkých spektrálních intervalů.

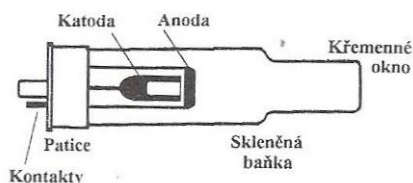
Výbojky s dutou katodou (HCL)

Nejpoužívanější zdroje záření. Jsou složeny z evakuované skleněné baňky, která je naplněna plnicím plynem (Ne, Ar). Výstupní okénko je vyrobeno z materiálu, který propouští příslušné emisní čáry. Do 240 nm je to optický křemen, nad 240 nm speciální druhy skla a nad 300 nm stačí obyčejné sklo.¹⁴

Uvnitř výbojky je dutá katoda, která je vyrobena ze stejného kovu, který stanovujeme.¹⁵ Může být také vyrobena z inertního materiálu a použit dutý nosič. Do dutiny se umístí fólie stanovovaného kovu nebo se do dutiny prvek nanese metodou práškové sinterace. Nad katodu je umístěna anoda z těžkovatelného materiálu (Ti, W, Zr). Na výbojky se vkládá potenciálový spád 200 až 600 V a žhavicí proudy od 3 do 25 mA.

Principem výbojky je tvorba doutnavého výboje v dutině katody a ionizace plnicího plynu na kladné ionty. Ty jsou přitahovány ke katodě a dochází k uvolnění volných atomů materiálu katody do prostoru (katodické rozprašování). Tyto atomy jsou pak excitovány

srážkami s ionty plynu a dochází k deexcitaci. Fotony jsou charakteristické pro materiál katody.¹⁴



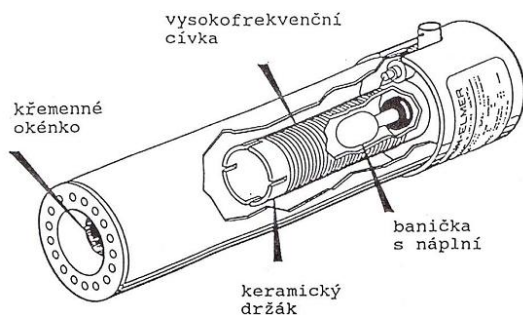
Obr. 2. Výbojka s dutou katodou¹⁶

Bezelektrodové výbojky (EDL)

Pro tyto výbojky je velkou výhodou až o řád vyšší intenzita emitovaného záření. Vyšší intenzita je nutná hlavně v oblasti spektra pod 220 nm. V této oblasti mají rezonanční čáry hlavně As, Se, Pb, P.

Výbojka je křemenná banička, která má válcovitý tvar a poloměr od 5 do 15 mm. Uvnitř je určité množství směsi čistého prvku a jeho těkavých sloučeniny. Banička obsahuje plnicí plyn (He, Ar, Ne) a je umístěna v poli cívky radiofrekvenčního generátoru (Obr. 3). Uvnitř dochází k tvorbě stabilního prstencového výboje při stěnách výbojky.

Nevýhodou těchto výbojek je jejich vysoká cena a nízká životnost.¹⁴



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

Superlamps

Tyto výbojky produkují čárová spektra, jsou dostupné i víceprvkové superlamps. Jejich výhodou jsou nízké pořizovací náklady, dlouhá životnost a vyšší linearita kalibrací pro některé prvky.

Princip vychází z výbojky s dutou katodou. Je zde navíc emitorelektronů a cylindrická katoda bez dna. Anoda je umístěna pod katodou. Katoda je bombardována elektrony z emitorelektronů, což způsobuje homogenní buzení cylindrické katody. Tím je potlačena samoabsorpce. Použití intenzivnějšího buzení a vyšších žhavicích proudů způsobuje vyšší intenzitu záření.¹⁴

3.1.2 Optický systém

Optické systémy zahrnují čočky, zrcadla a polopropustná zrcadla. Úkolem je vést paprsek ze zdroje do disperzního prvku, který izoluje příslušný spektrální interval. Čím více optických prvků přístroj obsahuje, tím větší jsou ztráty záření a dochází tak ke snížení detekčních limitů.

Jako disperzní prvky se výhradně používají monochromátory.¹⁴

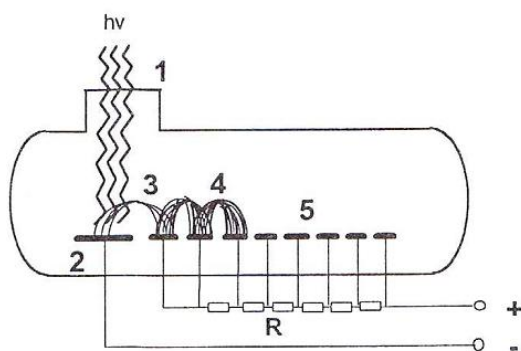
3.1.3 Atomizátor

Je systém, který je schopen s dostatečnou účinností převést stanovované prvky z roztoku vzorku do plynného atomárního stavu. Musí poskytovat co nejvyšší koncentrace volných atomů v základním energetickém stavu.¹⁶

3.1.4 Detektor

V AAS se využívá především fotonásobič. Jeho výhody jsou vysoká citlivost a nízká časová konstanta ($10^{-8} - 10^{-9}$ s). Sleduje se závislost výstupního proudu na intenzitě zářivého toku.¹⁶

Fotonásobič je evakuovaná skleněná baňka s výstupním okénkem (nejčastěji z křemene). Uvnitř je fotocitlivá katoda, anoda a systém pomocných elektrod (dynod). Celý systém je uzavřen ve světlotěsném pouzdru. Foton, který dopadá na katodu, vyrazí elektron, který je urychlen v elektrickém poli a přitahován k dynodě. Při dopadu na dynodu z ní vyrazí další elektrony (max. 4), které dopadají na další dynody. Přitahování elektronů k dynodám je způsobeno potenciálovým spádem 50 – 150 V. Získávají se tak měřitelné výstupní proudy.¹⁴



Obr. 4. Schéma fotonásobiče s bočním výstupem

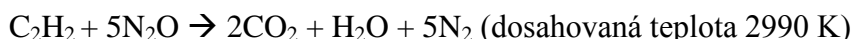
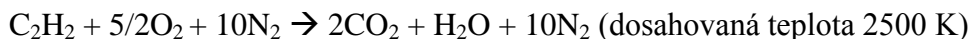
1 – křemenné okénko, 2 – fotokatoda, 3 – primární elektrony, 4 – sekundární elektrony, 5 – systém dynod¹⁴

3.1.5 Plamenová AAS

Atomizace v plameni je nejstarším druhem atomizace. Principem je převedení roztoku vzorku ve zmlžovači na aerosol a zavádění do hořáku s laminárním předmíchávaným plamenem. Celý proces se odehrává v mlžné komoře, která je z inertního materiálu.¹⁴

Nejčastěji se používá pneumatický zmlžovač, který má nižší účinnost, ale má lepší cenovou dostupnost.^{14,17}

Hořáky jsou šterbinové z nerezů nebo titanu. Jako palivo se používá acetylen. Oxidovadlem je vzduch nebo oxid dusný.¹⁴



Základní pochody při atomizaci lze popsat kroky:¹⁴

- zmlžování vzorku (vznik mokrého aerosolu)
- odpaření rozpouštědla (vznik suchého aerosolu)
- vypaření částice
- chemické reakce se složkami přítomnými v plameni
- vznik volných atomů (atomizace)
- ionizace a rekombinace
- termická excitace a deexcitace

3.1.6 AAS s elektrotermickou atomizací

Elektrotermické atomizátory jsou trubice vyhřívány na určitou teplotu elektrickým proudem. Trubice jsou z grafitu nebo těžkovitělných kovů. Jako ochranná atmosféra se používá argon. V praxi se nejvíce používají atomizátory uzavřeného typu, které jsou ve tvaru trubek. Ochranný plyn bývá rozdělen na vnější inert, který chrání atomizátor proti korozi a vnitřní, který odvádí zplodiny vzniklé během atomizačního procesu.^{14,15}

Běžně se analyzují kapalné nebo dobře homogenizované vzorky. Dávkování probíhá ručně, nebo se používají automatické dávkovače. Pevné a práškové vzorky je možné analyzovat po namletí na definovanou velikost.¹⁴

Proces analýzy s elektrotermickým atomizátorem popisuje teplotní program. Při fázi sušení (50 – 200 °C) dochází k odpaření rozpouštědla. Následuje fáze žhání (200 – 800 °C), kde dochází k rozkladu matrice. Poté dochází k vlastní atomizaci, kdy se vzorek prudce zahřeje na 2000 – 3000 °C. Teplotní program je ukončen čištěním, které zajišťuje odpaření zbytků vzorku.^{14,15} Mechanismus atomizace ovlivňuje teplota, její časový průběh a rozložení v prostoru atomizátoru.¹⁴

Atomizace lze dosáhnout za izotermických podmínek v grafitových trubicích, kdy je vzorek atomizován elektrickým obloukem a atomová pára vedena do vyhřáté trubice, nebo atomizací ze sondy. Vzorek se vysuší a sonda se vysune z atomizátoru. Po vyhřátí na atomizační teplotu se opět zasune a vzorek je atomizován. Atomizace za neizotermických podmínek je dosahováno v příčně vyhříváných trubicích. Ty jsou vyhřívány směrem od krajů ke středu trubice.¹⁷

3.1.7 Hydridová AAS

Generování těkavých hydridů se používá v praxi především pro stanovení Se, As, Sb a Sn. Aby byl analyt převeden na plynný hydrid, využívá se reakce tetrahydridoboritanu sodného v kyselém prostředí. Běžně se používají tři uspořádání generování hydridů.

Dávkové uspořádání je nejjednodušší. K předem okyselenému roztoku se přidá tetrahydridoboritan sodný a objem vzorku je zredukován najednou. Nevýhodou tohoto uspořádání je, že jej nelze automatizovat. Kontinuální generování se provádí pomocí trojcestné peristaltické pumpy. Ta v určitém poměru dávkuje do směšovacího uzlu vzorek, tetrahydridoboritan sodný a kyselinu. Směs postupuje do reakční smyčky, kde se dokončí reakce a následuje oddělení plynné fáze. Dávkování do proudu se provádí nastříkáním vzorku do proudu reakční směsi.¹⁴

Transport hydridu do atomizátoru probíhá nuceným tokem s inertem (Ar). Během transportu může docházet ke ztrátám hydridů na stěnách aparatury.¹⁴ Atomizace hydridů může probíhat v difúzním plameni Ar – H₂, elektrotermickém atomizátoru, v plamínku uvnitř křemenné trubice (plamínek O₂ – H₂) nebo ve vyhřívané křemenné trubici.¹⁷

3.1.8 Interference matrice

Čím složitější je matrice vzorku, tím těžší je odstranění rušivých vlivů, tedy interference matrice. Je to rozdíl signálu analytu v čistém standardu a signálu analytu za přítomnosti rušivých složek.

Interference se rozdělují na spektrální a nespektrální. Spektrální interference se projevují vznikem spojitého pozadí. To je způsobeno tím, že absorboval nejen analyt ale i interferent. Je možné tyto interference odstranit korekcí pozadí. Nespektrální interference jsou všechny vlivy matrice, které nepatří mezi spektrální. Patří sem například rušivé vlivy transportu, vypařování nebo ztráty ve fázi tepelného zpracování vzorku. Je vhodné zabezpečit stejné matriční podmínky jak pro standard, tak pro analyt.¹⁶ Pro odstranění těchto interferencí se přidávají ionizační pufrы a modifikátory matrice. Modifikátory mohou způsobit například zvýšení účinnosti atomizace nebo pokles neselektivní absorpce.¹⁷

3.2 Optická emisní spektrometrie (OES)

Tato metoda je založena na dodávání energie a excitaci látky do vyššího energetického stavu. Sleduje se přechod na energeticky chudší hladinu za současného vysílání záření, které je polychromatické, ale není spojité. Je složeno z určitých vlnových délek, které jsou charakteristické pro prvky přítomné v látce. Rozkladem optickým zařízením vzniká čárové spektrum, kde poloha čáry určuje kvalitativní složení a intenzita kvantitativní složení vzorků.¹⁶ Nejintenzivnější čáry jsou rezonanční a odpovídají přechodům do základního stavu.¹⁴ Schéma optického emisního spektrometru ukazuje Schéma II.

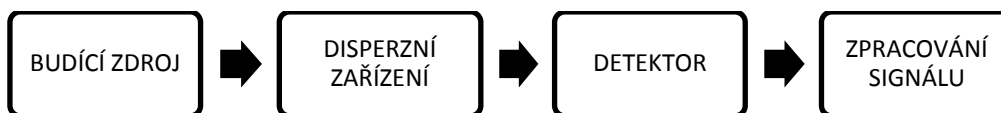


Schéma II. Základní schéma optického emisního spektrometru¹⁴

3.2.1 Budící zdroje

Aby vzniklo čárové spektrum, je nutné převést vzorek do atomární podoby a jeho excitace na vyšší energetickou hladinu. Toho se dosahuje termickým buzením, kdy je vzorek zahřát na vysokou teplotu. Dojde k atomizaci a následné termické excitaci. V praxi se nejčastěji používají tyto budící zdroje:

Plamen – popsán v plamenové fotometrii (viz kapitola 3.2.4).

Elektrické zdroje – vznikají mezi dvěma elektrodami. Patří sem oblouk a jiskra. Oblouk může být stejnosměrný nebo střídavý. Jeho doba trvání je neomezená. Dosahovaná teplota je okolo 7000 °C. Jiskra trvá mikrosekundy a teplota se pohybuje v rozmezí 12000 – 30000 °C. Vodivé materiály, které analyzujeme, se převedou do práškové formy a umístí do dutiny nosné elektrody. Kapalné vzorky je možné odpařit nebo použít rotační elektrodu.

Plazmové buzení – nejčastěji se používá indukčně vázané plazma (viz kapitola 3.2.5).

Netermické buzení (lasery) – laserový paprsek je fokusován na vzorek, který je mezi párem elektrod. Laserový puls spustí výboj mezi elektrodami¹⁶ (viz kapitola 3.2.6).

3.2.2 Disperzní zařízení

Vede polychromatické záření z budícího zdroje, zajišťuje monochromatizaci a zaměřuje záření na detektor. Používá se hranol nebo mřížka.¹⁴

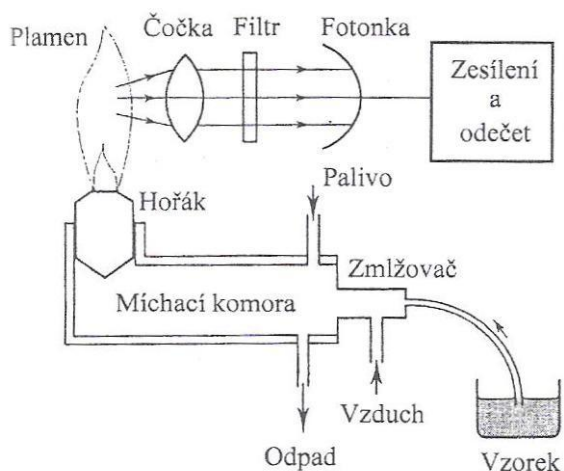
3.2.3 Detektor

Dnes jsou používány plošné detektory – Charge Transfer Devices (CTD) a Charge Coupled Devices (CCD), které umožňují přeměnu optických signálů na elektrické na základě fotoefektu.¹⁶

3.2.4 Plamenová fotometrie

Využívá se ke stanovení koncentrace snadno excitovatelných prvků (alkalické kovy a kovy alkalických zemin). K buzení se používají různé druhy plamene. Nejčastěji se používá plamen acetylen – vzduch, propan – vzduch nebo zemní plyn – vzduch. Jako disperzní prvek slouží interferenční filtry. Pro zmlžování se využívají pneumatické zmlžovače.¹⁴

Schéma plamenového emisního spektrofotometru ukazuje Obr. 5.



Obr. 5. Schéma plamenového fotometru¹⁶

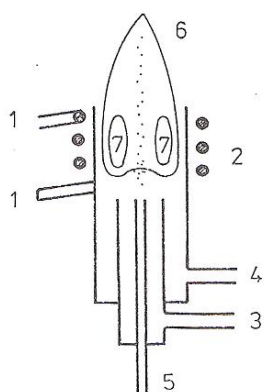
Příčinami spektrálních interferencí mohou být spojitá pozadí nebo molekulární pásová emise. Nespektrální interference jsou obdobné jako u AAS.

Plamenová fotometrie je velice využívanou metodou hlavně v zemědělství při analýze živin, ve zdravotnictví a při výrobě hnojiv.¹⁴

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

Indukčně vázané plazma vniká v plazmové hlavici indukčním přenosem vysokofrekvenční energie z budícího vysokofrekvenčního generátoru cívkou, která představuje 2 – 3 závity primárního vinutí. Sekundární vinutí tvoří plazma. V prostoru indukční cívky vzniká sekundární vysokofrekvenční proud, který zahřeje plyn na teplotu, která odpovídá tvorbě plazmatu.^{14,16}

Plazmové hlavice jsou vyrobeny z křemenných soustředných trubic. Plazmový plyn je Ar, který je snadno ionizovatelný. V hlavici jsou tři toky plynu. V prostřední trubici proudí argon, který transportuje aerosol vzorku. Zvenčí proudí chladící plazmový plyn a mezi injektorem a střední trubici proudí vnitřní plazmový plyn.¹⁴ Schéma plazmové hlavice ukazuje Obr. 6.



Obr. 6. Schéma plazmové hlavice

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

Výboj ICP má dvě odlišné oblasti. Oblast, kde dochází k přenosu energie elektromagnetického pole cívky, a analytický kanál, kde je soustředěn vzorek transportovaný plynem. Analytický kanál je členěn na předehřívací zónu, počáteční zářivou zónu, analytickou zónu a chvost výboje. V analytické zóně dochází k ionizaci většiny prvků. K atomizaci molekul a vypařování pevných částic dochází v předehřívací zóně.¹⁴

Pomocí ICP-OES můžeme analyzovat plynné, kapalné i pevné vzorky. Ke zmlžování kapalných vzorků se využívají pneumatické zmlžovače. Pevné vzorky se nechají vypařit v grafitovém atomizátoru a páry se zavádějí do plazmové hlavice. Může být také užita laserová ablace, kdy je laserový paprsek soustředěn na jedno místo vzorku. Tím je navzorkováno mikromnožství vzorku, které je pak strženo nosným plynem. Plynné vzorky mohou být zavedeny přímo do plazmatu.

ICP-OES je složeno z radiofrekvenčního generátoru, systému zavádění vzorku, hlavice, spektrometru a detektoru.¹⁶

Interference zde také můžeme rozdělit na spektrální a nespektrální. Nespektrální interference jsou způsobeny hlavně prvky, které se snadno ionizují. Vyskytují se méně než v AAS. Spektrální interference jsou oproti AAS větším problémem. Můžeme je rozdělit na:¹⁴

- skutečný překryv dvou nebo více čar
- čáry nejsou rozlišeny v důsledku malé rozlišovací schopnosti spektrometru
- částečný překryv analytické čáry křídlem rozšířené interferující čáry
- záření pozadí
- rozptyl světla

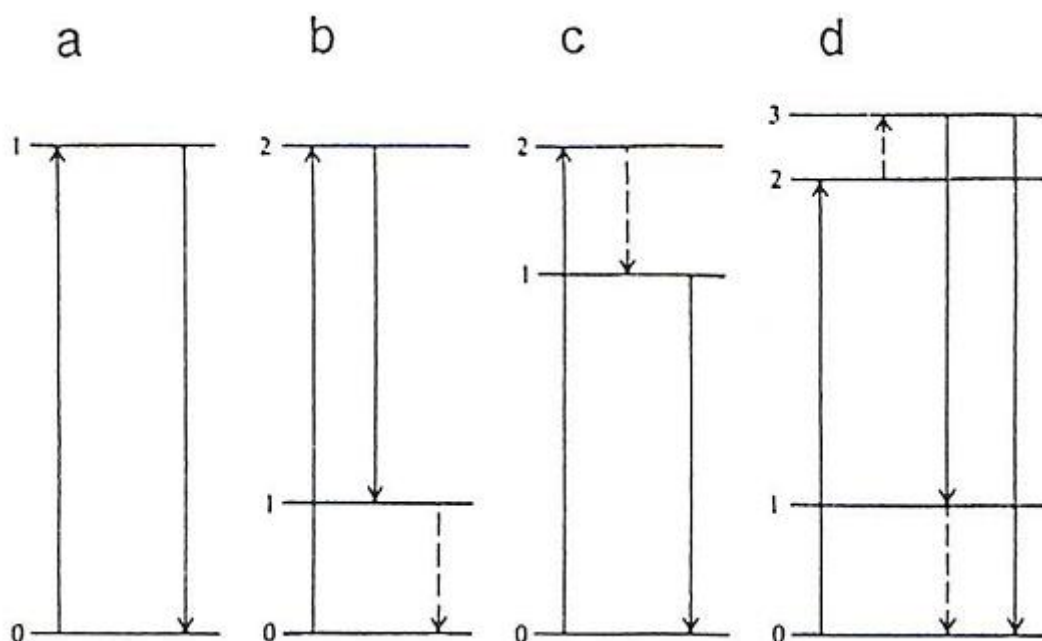
3.2.6 Laser – Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Spektrometrie laserem indukovaného plazmatu je metoda, která využívá paprsek laseru, který dopadá na vzorek. Pulzy laseru indukují plazma, ve kterém dochází k excitaci a ionizaci vzorku. Deexcitací vzniklé emisní záření je vedeno do polychromátoru a detektoru.

Tato technika může být použita nejen na pevné ale i kapalně vzorky. Má využití v mnoha oblastech. Slouží k analýze kovů, polovodičů nebo může být použita k povrchové analýze.¹⁸

3.3 Atomová fluorescenční spektrometrie (AFS)

Tato metoda využívá záření produkované kontinuálním nebo čárovým zdrojem k excitaci elektronů. Sleduje se fluorescenční záření, které vzniká při zpětném přechodu elektronů do nižší energetické hladiny. Různé mechanismy fluorescence ukazuje Obr. 7.



Obr. 7. Schéma energetických přechodů pro jednotlivé typy AFS

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

Při rezonanční fluorescenci má fluorescenční záření stejnou vlnovou délku jako budící záření. Elektrony se při přímé čárové fluorescenci vrací na některou z vyšších energetických hladin. U postupné fluorescence elektron přejde na nižší hladinu a teprve potom nastane zářivý přechod. U termicky asistované fluorescence je elektron termicky vybuzen ještě do vyšší energetické hladiny a vzniklé fluorescenční záření má kratší vlnovou délku než záření budící.

Jako zdroje záření se používají výbojky s dutou katodou, bezelektroodové výbojky nebo lasery. Pro atomizaci jsou používány stejné systémy jako v AAS. Jako disperzní prvek slouží interferenční filtr nebo monochromátor.¹⁴

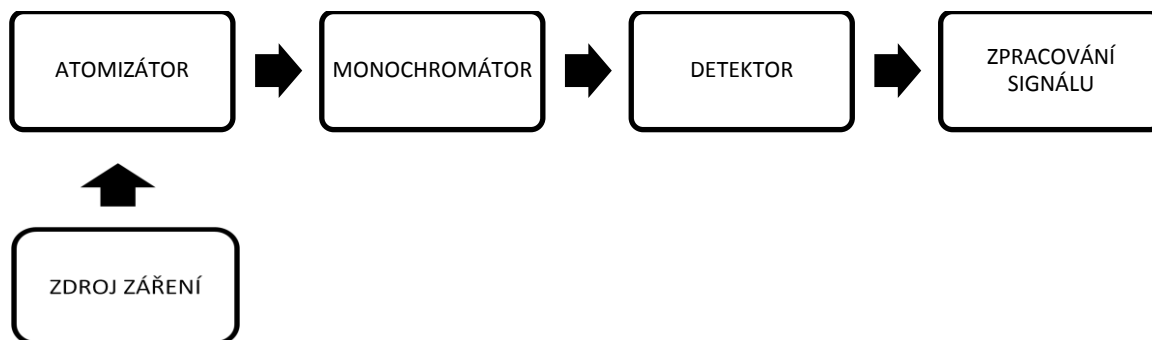


Schéma III. Schéma atomového fluorescenčního spektrometru¹⁴

Spektrální interference se při buzení čárovým zdrojem téměř nevyskytují. Při buzení kontinuálním zdrojem se už tyto interference objevují. Nespektrální interference se pak objevují v závislosti na způsobu atomizace.¹⁴

3.4 Hmotnostní spektrometrie (MS)

Hmotnostní spektrometrie je jedna z nejužívanějších metod prvkové analýzy. Má vysokou citlivost a nízké detekční limity.¹⁹

Princip metody je založen na tom, že v iontovém zdroji dochází k atomizaci a ionizaci vzorku. Vzniklé ionty jsou separovány podle poměru m/z v hmotnostním analyzátoru (m je hmotnost iontu, z je náboj iontu). Poté jsou detekovány detektorem. Výsledkem je hmotnostní spektrum.¹⁴

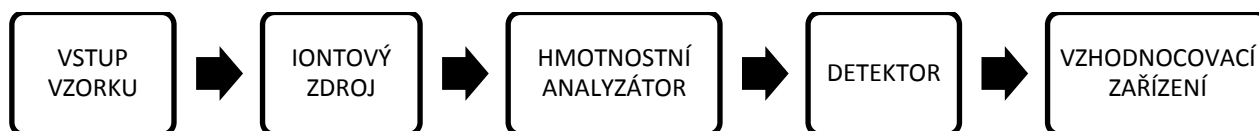


Schéma IV. Obvyklé schéma hmotnostního spektrometru¹⁵

3.4.1 Hmotnostní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP-MS)

Spojení ICP-MS je v praxi nejpoužívanější technika anorganické hmotnostní spektrometrie. Principem je atomizace a ionizace v ICP. Ionty jsou pak vedeny do hmotnostního spektrometru.¹⁴

Interface

Transport iontů z plazmatu do hmotnostního spektrometru zajišťuje interface. ICP funguje za atmosférického tlaku a hmotnostní analyzátor ve vakuu. Interface je tvořen dvěma kužely s malými otvory, kterými prostupují ionty do analyzátoru.¹⁶

Hmotnostní analyzátory

Kvadrupólový analyzátor – Používá se pro rutinní analýzy, jeho výhodou je rychlost a nízké pořizovací náklady. Jeho nevýhodou je nízké rozlišení. Je tvořen čtyřmi kovovými tyčemi a dvě protilehlé jsou vždy vodivě spojeny. Na jeden pár je vloženo kladné a na druhé záporné stejnosměrné napětí. Zároveň se vkládá i střídavé napětí. Analyzátozem pak projdou ionty jen o určité hodnotě m/z , která odpovídá napětí stejnosměrné a střídavě složky.¹⁴

Magnetický sektorový analyzátor – Využívá kombinaci magnetického a elektrického sektoru. Ionty jsou urychleny potenciálem, který je vložen na elektrostatické štěrbinu v elektrickém sektoru. Po vstupu do magnetického sektoru na ionty působí magnetické pole, které způsobí zakřivení jejich dráhy. To závisí na poměru m/z . Pouze ionty o určité hodnotě m/z jsou pak zaměřeny na výstupní štěrbinu. Tento analyzátor je nejstarší a poskytuje vysoké rozlišení.^{14, 19}

Analyzátor doby letu (TOF) – Tento typ analyzátoru je založen na tom, že celý vzorek iontů je urychlen najednou a všem je dodána stejná energie. Ionty prostupují trubicí, která je asi 1 m dlouhá. Rychlosti iontů se pak liší podle jejich poměru m/z . Lehčí ionty dopadají na detektor dříve než ionty těžší. Výhodou je rychlá analýza a vysoká citlivost.¹⁵

Detekce iontů

Z hmotnostního analyzátoru jsou ionty detekovány na detektoru. Používají se různé typy. Mezi nejčastěji používané patří Faradayova klec nebo elektronové násobiče.¹⁵

Interference v ICP-MS

Hlavní problém způsobují spektrální interference. Jedná se buď o hmotnostní překryv izotopů různých prvků se stejnou hmotností. Tyto interference jsou tabelovány a dají se eliminovat vhodnou volbou jiného izotopu. Nebo se jedná o hmotnostní překryv stanovovaného prvku s molekulárními nebo polynomickými ionty se stejnou efektivní hmotností (m/z). Tento typ interference se odstraňuje obtížně. Většinou jde o separační postupy.

Nespektrální interference jsou způsobeny například podmínkami transportu, zmlžování nebo ionizace. Jsou odstraňovány použitím metody vnitřního standardu, metody izotopického zředování nebo separačními metodami.¹⁴

3.4.2 Hmotnostní spektrometrie s termickou ionizací (TIMS)

Jedná se o jednu z nejstarších technik hmotnostní spektrometrie. K ionizaci vzorku dochází na vlákně, které je termicky vyhříváno. Tento iontový zdroj pracuje za vakua. Je vhodný pro prvky s nízkou ionizační energií. Malé množství vzorku se umístí na kovové vlákno, které se termicky vyhřívá a dochází k vypařování vzorku a jeho ionizaci. Následně jsou ionty urychlovány a vedeny do analyzátoru hmotnostního spektrometru.¹⁹

3.5 Rentgenfluorescenční analýza (XRF)

Jedná se o nejrozšířenější metodu atomové spektrometrie subvalenčních elektronů.¹⁴ Principem metody je měření a vyhodnocení sekundárního rentgenového záření, které je emitované vzorkem, který byl ozářen primárním rentgenovým zářením.¹⁶

Přístroj se skládá s následujících bloků:

- buzení charakteristického záření
- monochromatizaci vybuzeného charakteristického záření
- detekce
- vyhodnocení rentgenfluorescenčního spektra

Tomuto složení odpovídá vlnově disperzní přístroje. Dále pak rozlišujeme přístroje energiově disperzní, kde funkci monochromátoru přebírá detektor.¹⁴

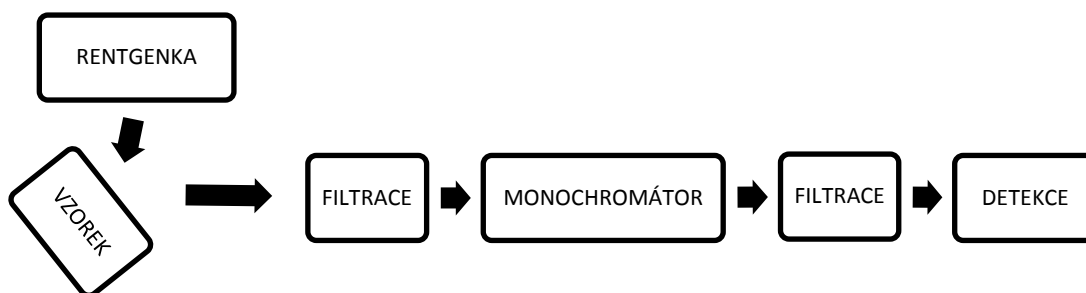


Schéma V. Základní schéma vlnově disperzního rentgenfluorescenčního spektrometru¹⁴

3.5.1 Buzení

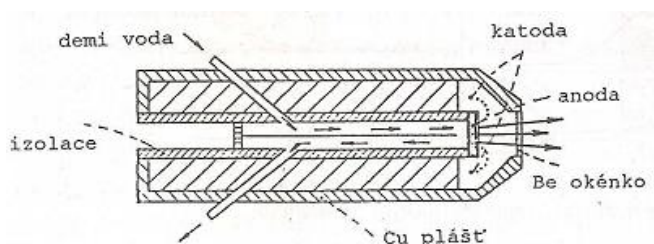
Cílem buzení je vybuzení charakteristického záření prvků přítomných ve vzorku.

Buzení rentgenkou

Rentgenová lampa je evakuovaná nádoba s výstupním okénkem z berylia a se dvěma elektrodami. Katoda je z wolframu a anoda z kovu, jehož charakteristické záření je potřeba.

Katoda produkuje elektrony, které jsou pomocí elektrického pole urychleny a dopadají na anodu, na které dojde k vybuzení charakteristického spektra.

Rentgenky, které se používají v XRF můžeme rozdělit na dva typy. Rentgenky s bočním a rentgenky s čelním výstupem.¹⁴ Schéma rentgenky s čelním výstupem ukazuje Obr. 8.



Obr. 8. Schéma rentgenky s čelním výstupem¹⁴

Další druhy buzení

Buzení může probíhat pomocí radioizotopů. Radioizotopy mohou produkovat záření vhodné pro buzení těžkých a středně těžkých prvků. Metoda, která využívá tohoto typu buzení, se nazývá Radionuklidová rentgenofluorescenční analýza (RRFA).

Dále buzení může probíhat pomocí polarizovaného záření. Při tomto typu buzení dopadá záření z rentgenky pod ostrým úhlem na odrazný filtr, ze kterého se odráží polarizované rentgenové záření. Vybuzené charakteristické záření je měřeno kolmo na polarizační rovinu budícího záření.¹⁴

3.5.2 Monochromatizace záření

Monochromatizace se dosahuje difrakcí na krystalu.¹⁶ Pro těžké a středně těžké prvky se používají přírodní monokrystaly (LiF, NaCl). Pro velmi lehké prvky se používají uměle připraveny multivrstevnaté krystaly.¹⁴

3.5.3 Detekce záření

Pro detekci se používají tři základní typy. Jejich úkolem je převedení dopadajících fotonů rentgenového záření na napěťové pulsy.

Plynově proporcionální detektor

Je to komůrka, kde je středem napnuté tenké kovové vlákno. Je naplněn nebo proplachován inertním plynem (Ar, Kr). Při dopadu fotonu do detektoru dojde k ionizaci plynu. Vyražený elektron přebírá energii fotonu a ionizuje lavinovitě další atom. Vzniká určitý počet párů elektron – iont a počet elektronů odpovídá energii fotonu.

Scintilační detektor

Skládají se z monokrystalu jodidu draselného nebo sodného dotovaného thaliem, který je spojen s fotonásobičem. Dopadem fotonu z rentgenové oblasti dochází k excitaci

valenčních elektronů v krystalu a ty emitují fotony z viditelné oblasti, které jsou detekovány fotonásobičem.

Polovodičové detektory

Jsou vyrobeny z velmi čistého germania nebo křemíku dotovaného lithiem. Při dopadu fotonu do detektoru dochází vytvoření páru elektron – díra, jejichž počet je úměrný energii dopadajícího fotonu.

3.5.4 Zpracování naměřených dat

Měřením obdržíme rentgenové spektrum, kde se pro kvalitativní analýzu vyhodnocují charakteristické linie a kvantitativní analýzu intenzita čáry. Intenzita se přepočítává na koncentraci.¹⁴

3.5.5 Vliv matrice

Mechanismus vlivu můžeme rozdělit na dva typy:¹⁴

- vliv fyzikálního stavu látky – záleží na skupenství
- vliv chemického složení matrice – dominantní rušivý vliv má sekundární absorpce charakteristického záření prvku i matričním prvkem.

3.6 Metody analýzy povrchů

Metody analýzy povrchů se používají nejčastěji při analýze pevných materiálu. Mezi nejpoužívanější metody patří Elektronová mikroanalýza a Elektronová spektrometrie.¹⁴

3.6.1 Elektronová mikroanalýza (Elektronová mikrosonda)

Základem této metody je spojení elektronového mikroskopu a lokální rentgenové analýzy. V mikroskopu jsou elektrony urychlovány a zaměřeny na určitou (někdy i velmi malou) plochu vzorku. Při interakci elektronu se vzorkem může docházet k těmto jevům:

- vznik charakteristického brzdného záření
- pružné elektronové srážky (vnik odražených elektronů)
- nepružné elektronové srážky (vznik sekundárních elektronů)
- absorpce elektronů
- vznik viditelného světla (katodoluminiscence)
- difrakce elektronů a rentgenového záření

Jako zdroj elektronů slouží elektronová tryska. Elektrony jsou urychleny vysokým napětím a zaměřovány pomocí elektrostatických a elektromagnetických čoček (fokusační systém). Tento elektronový paprsek může být vychylován pomocí elektromagnetických cívek a tím je umožněno snímání vzorku řádek po řádku tzv. rastrování povrchu.¹⁴

Elektronová mikrosonda se tedy skládá z částí:

- elektronové dělo
- elektrooptický systém s možností řádkování paprsku
- rentgenový spektrometr
- detektory odražených, sekundárních a vzorkem procházejících elektronů
- zařízení, které zpracovává signály ze všech detektorů
- zobrazovací jednotka
- vakuový systém

Sekundární elektrony se detekují převážně scintilačními detektory. Signál se pak převádí na zobrazovací jednotku. Čím větší je počet sekundárních elektronů, tím světlejší bod dostaneme.

Odražené elektrony jsou závislé na protonovém čísle, takže jejich detekcí můžeme zjistit informace o fázovém složení pevných vzorků. Fáze s vyšším protonovým číslem odrážejí elektrony více a odpovídají jim tedy světlejší plochy.

Katodoluminiscence se využívá málo, vzniklé záření je možné analyzovat optickými spektrometry a získat tak informace o chemickém složení.¹⁴

3.6.2 Elektronová spektrometrie

Je to dosti početná skupina analytických metod, kdy je analyzovanou částicí elektron. V praxi jsou z metod elektronové spektrometrie nejvíce používány metody fotoelektronové spektrometrie a Augerova spektrometrie.

Fotoelektronová spektrometrie

Měří se kinetická energie elektronů vzniklých v důsledku fotoefektu při ozařování vzorku rentgenovým nebo ultrafialovým zářením.

UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)

K buzení se používá UV záření. Jako monochromatický zdroj se používá heliová, vodíková nebo argonová lampa. Používá se k měření plyných látek nebo charakterizaci povrchu kovů a polovodičů.

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Tato metoda je často nazývána ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). K buzení se používá měkké rentgenové záření. To poskytuje Mg rentgenka. Monochromátorem je krystal. Následuje hemisférický analyzátor, který fokusuje elektrony elektromagnetickým polem. K detekci se používají kanálkové násobiče (elektronový násobič spojený s mnohakanálovým analyzátozem). Celý systém je udržován ve vakuu.¹⁴

Augerova elektronová spektrometrie (AES)

Metoda založená na měření kinetické energie Augerových elektronů. Po uvolnění vnitřního elektronu může dojít k redistribuci elektronu a emisi dalšího sekundárního

Augerova elektronu. Analýza se uskutečňuje za vysokého vakua. Obsahuje iontové dělo k očištění povrchu vzorku a elektronové dělo, které slouží jako zdroj elektronů. K detekci se používají elektronové spektrometry. Používá se převážně na kvantitativní a kvalitativní analýzu povrchů s velkou citlivostí.¹⁴

3.7 Porovnání metod

AAS je jedna z nejpoužívanějších metod prvkové analýzy, můžeme analyzovat až 68 prvků. Rozsah koncentrací analyzovaného prvku je od ppm až po jednotky ppb. Tato metoda je vhodná pro analýzu kapalných vzorků, analýza pevných vzorků není běžná, ale je možná. Běžné atomové absorpční spektrometry jsou schopny provádět analýzu jednoho prvku, což je hlavní nevýhodou.^{20,17}

Metoda ICP-OES dnes již do jisté míry nahrazuje metodu AAS. Její velkou výhodou je, že se jedná o multielementární analýzu. Také je vhodná spíše pro kapalně vzorky a rozsah koncentrací se pohybuje až v desítkách ppb. Její hlavní nevýhodou je vysoká spotřeba argonu a velké finanční náklady.^{14,20}

AFS do jisté míry spojuje výhody AAS a OES, ale v praxi prozatím nenašla významnější uplatnění.¹⁴

ICP-MS se používá k anorganické stopové a ultrastopové analýze. Tato metoda má výborné detekční limity 1-10 ppt.^{14,20}

K analýze pevných vzorků je vhodné použít metodu XRF, což je její hlavní aplikační oblast. Velkou výhodou je, že tato metoda může analyzovat pevné vzorky nedestruktivně. Je také možné analyzovat i neupravené vzorky. Rozsah koncentrací je od jednotek ppm.¹⁴

Metody analýzy povrchů se nejčastěji využívají k analýze povrchových jevů a v materiálovém inženýrství. Dávají informace o elektronových stavech v povrchové vrstvě nebo mohou být využívány ke kvalitativní případně i kvantitativní analýze. Pro metodu ESCA stačí 100 mg vzorku. Metoda AES je využívána hlavně pro kvalitativní analýzu povrchů.¹⁴

4. APLIKACE ATOMOVÉ SPEKTROMETRIE V GEOLOGII

Metoda AAS umožňuje stanovení až 68 prvků. V geologii se používá ke stanovení prvků v rudách. Nejčastěji se stanovují koncentrace zinku, olova, niklu, stříbra a zlata. V mnoha laboratořích se dnes používá ke stanovení mědi, niklu a železa v ropě. Je také jednou z vhodných metod, které se používají pro stanovení hořčíku, vápníku a stroncia v uhlí. Velké využití má AAS ve stanovení stopových prvků v horninách a minerálech. Byla popsána i pro stanovení sodíku, vápníku, hořčíku, draslíku a železa v lávě. Dnes se také věnuje pozornost sedimentům, hlavně mořským, kde se stanovují kovy a stopové prvky. AAS je jednou z nejpoužívanějších metod pro tato stanovení.²¹

Metoda OES má podobné využití jako AAS. Používá se například ke stanovení sodíku v půdách. Také je využívána k analýze chemického složení uhlí.²² V laboratořích je také využívána ke stanovení hlavních, vedlejších a stopových prvků v silikátech.²³ Vzhledem k tomu že umožňuje multielementární analýzu, často nahrazuje AAS.¹⁶

Stejně jako AAS a OES je i AFS vhodná pro stanovení chemického složení v geologických materiálech. Jedná se především o stanovení kovových prvků v metalurgických vzorcích a materiálech z oblasti životního prostředí.¹⁸

Metoda ICP-MS je vhodná metoda pro stanovení stopových prvků v minerálech a horninách. Lze sledovat i izotopové poměry a z nich poté určit stáří daného minerálu. Tato metoda se používá pro stanovení prvků, které se jinými spektrálními metodami nedají určit. Jedná se zejména o prvky vzácných zemin, platinové kovy, zlato a refraktorní prvky zirkon, hafnium, niob, tantal a wolfram. Je možné také stanovit stopové a ultrastopové koncentrace toxických prvků např. kadmium, olovo nebo arsen.²⁴

XRF se používá ke kvantitativní analýze prvků, které jsou těžší než sodík, obsažených v horninách a půdách.¹⁸

Metody analýzy povrchů jsou jedny z nejpoužívanějších metod chemické analýzy minerálů a hornin. Jedná se o nedestruktivní metody. Pomocí elektronové mikrosondy můžeme stanovit makroprvky v horninách a minerálech a jejich následnou klasifikaci. Umožňuje analýzu jednotlivých zrn minerálů.²⁵ Metody UPS a XPS nám podávají informace o kvalitativním složení povrchu geologických materiálů. Tyto informace poskytuje i AES, ale pouze ve velmi tenké vrstvě.¹⁴

4.1 Odběr a příprava vzorku

Odběr vorku

Množství vzorku, který odebíráme, by mělo odpovídat heterogenitě zdroje a metodě, která je pro analýzu použita. Je nutné vyhnout se chemickým změnám (oxidaci) při odběru vzorku uzavřením do vhodných nádob a vaků. Vzorky mohou být také kontaminovány ze vzorkovacího vybavení. Správný odběr vzorku je důležitý například při analýze minerálů, kdy

potřebujeme malé množství požadované látky z velkého objemu horniny. Problémy při vzorkování také způsobuje heterogenita zdroje.²⁶

Příprava vzorku

Často je nutné vzorky před analýzou upravit. Forma závisí na metodě, která je použita. Nesmí ovšem dojít ke změně chemického složení vzorku. Pevné vzorky se často převádí na práškový materiál drcením a mletím. Cílem je získat prášek, který má jednotné fyzikální vlastnosti. Obvykle se odebírá větší množství vzorku (až několik kilogramů). Průměr částic se postupně zmenšuje v drtičích (např. čelist'ový). Mletí probíhá v různých typech mlýnků (např. planetový). Velikost částic se následně upravuje pomocí sít. Někdy je nutné vzorek převést do roztoku. Při rozpouštění vzorku hrozí, že bude narušeno chemické složení. Typ rozkladu je vhodné zvolit vzhledem k metodě, která je použita pro analýzu.^{24, 26}

Kyselý rozklad

Rozklad pomocí anorganických kyselin, samostatně nebo v kombinaci, je pravděpodobně nejpoužívanější metoda rozkladu v geochemii. Kyselina dusičná, která má oxidační vlastnosti, je vhodná pro rozklad sulfidů, teluridů a arsenidů. Naopak kyselina chlorovodíková je vhodná pro rozklad železa a oxidů manganu. Tyto kyseliny se však nejčastěji používají dohromady v poměru 3:1 (HCl:HNO₃). Kyselinu chlorovodíkovou, dusičnou a chloristou je možné použít na širokou škálu minerálů. Kyselina fluorovodíková je vhodná pro rozklad silikátových minerálů.²⁶

Rozklad tavením

Některé minerály (rutil, korund, spinel atd.) jsou odolné vůči směsi kyselin. Pro úplný rozklad je vhodné použít tavení vzorku s vhodným tavidlem při zvýšené teplotě. Jako reakční činidla se nejčastěji používají boritany alkalických kovů, uhličitany, oxidy a hydroxidy.²⁶

Mikrovlnný rozklad

Jedná se o rozklad pomocí kyselin a jiných činidel v uzavřených nádobách. Rozklad probíhá za zvýšené teploty a tlaku a je podporován mikrovlnným zářením. Tato zařízení je vhodné použít při rozkladu vzorků s vysokým obsahem organických látek (např. rašelina, půdy).^{24, 26}

4.2 Horniny a minerály

Metoda hmotnostní spektrometrie se používá k určení izotopových poměrů. Informace o izotopových poměrech umožňují datovat geologické události. Lze identifikovat původ nebo složení materiálu, které nemůžeme zjistit z jeho chemického složení. Široké využití má např. Rb-Sr geochronometr, kdy izotop ⁸⁷Rb přejde β-přeměnou na izotop ⁸⁷Sr. Tento izotop je měřen v poměru ke stabilnímu izotopu ⁸⁶Sr. Poměry musí být stanoveny s vysokou přesností. Metoda TIMS poskytuje data s potřebnou přesností. Po oddělení analytu od matrice je malé množství vloženo na vlákno. Termická ionizace umožňuje ionizovat prvky Re, Os, Hf, a W, které mají vysoké ionizační potenciály.²⁶

Použití metody LA-ICP-MS je možné v analýze kapalných inkluzí v minerálech. Jsou to mále dutinky, obvykle menší než 100 μm , které obsahují malé množství staré kapaliny z období, kdy byl minerál formován. Znalost elementárního a izotopového složení tekutiny v dutinách může pomoci objasnit vznik horniny, procesy jejího vzniku a ukládání kovů do rudných ložisek. Analýza je složitá a v rámci jednoho minerálního zrna může být několik generací těchto inkluzí. LA-ICP-MS je vhodná pro analýzu kapaliny i taveniny inkluze.²⁶

Prvky vzácných zemin a některé další prvky, jako např. Nb, Zr, Hf, U, Th, Cs, jsou označovány jako neslučitelné. Díky jejich velkému iontovému poloměru nejsou běžně obsaženy v metamorfovaných a vyvřelých minerálech. Jsou vylučovány z minerálů, které krystalizují jako první a mají tendenci se vyskytovat v minerálech, které krystalizují později. Údaje o výskytu prvků vzácných zemin v minerálech mohou pomoci objasnit proces formování hornin a rud. Metoda ICP-OES je vhodnou metodou pro analýzu REE a vykazuje dobrou citlivost pro toto stanovení. Další vhodná metoda je ICP-MS, která má lepší detekční limity a díky jednoduchosti molekulových spekter REE je často používanou metodou.²⁶

Metoda ICP-MS byla použita ke stanovení obsahu prvků vzácných zemin (REE) a dalších prvků v olivínu, melilitu, klinopyroxenu, amfibolu, flogopitu, nefelinu, apatitu a perovskitu. Byl stanovován obsah Y, Li, Rb, Ba, Th, U, Ta, Nb, Sr, Hf, Zr, Pb, Be, Sc, V, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Ga, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, a Lu. Vzorky minerálů byly shromážděny z oblasti Kola (Skandinávie) a provincie Kaiserstuhl (Německo). Metoda ICP-MS byla použita ve spojení se systémem laserové ablace. Pro analýzu minerálu byla nastavena plocha paprsku na 95 μm a opakovací frekvence byla 10 Hz. Křemík a ojediněle vápník, titan nebo fosfor byly použity jako vnitřní standard. Jako certifikovaný referenční materiál byl použit NIST – 610 (500 ppm každého prvku). Kromě metody ICP-MS byla použita i analýza elektronové mikrosondy pro stanovení hlavních prvků ve stejných místech minerálů jako LA-ICP-MS. Výsledky ukázaly, že prvky vzácných zemin jsou nejvíce obsaženy v olivínu, melilitu a melanefelinu. Tyto minerály zahrnují více než 90 % analyzovaných prvků.²⁷

Dalším příkladem využití atomové spektrometrie v geologii je zkoumání kvality křemene. Metoda XRF byla použita pro stanovení čistoty tohoto minerálu v Argentině. V průběhu tří měsíců bylo touto metodou provedeno 525 mutlielementárních analýz. Vzorky byly drceny kladivem z karbidu wolframu, aby bylo eliminováno znečištění z nerezové oceli. 20 g této hmoty bylo mleto v diskovém mlýnu po dobu sedmy minut. Materiál byl pak proset přes plastové síto. 8 g prášku pak bylo smícháno se 2 g pojiva a slisováno v pelety, které měly v průměru 40 mm. Metoda XRF byla navržena tak, aby byly určeny chemické komponenty křemene jako oxid křemičitý, oxid hlinitý, oxid železitý, oxid titaničitý, oxid hořečnatý, oxid manganatý, oxid vápenatý, oxid draselný, oxid sodný, oxid fosforečný, S, Cl a prvky, které mají obvykle nízké koncentrace jako F, Ba, Sr, Rb, Y, Pb, Zn, Sn, W, Cu, V, As, Cr, Ni, Co a Cs. Kvantifikace byla provedena na základě porovnání s certifikovanými standardy a sekundárními standardy, které byly připraveny smícháním certifikovaných standardů s vysoce čistými oxidy. Křemík byl stanoven z rozdílu. Z 525 vzorků byly vybrány ty, které měly

nejvyšší obsah oxidu křemičitého. Tyto vzorky byly poslány na doplňkovou analýzu AAS pro Mg, Na a K. Výsledky umožnily vybrat 36 míst se 141 vzorky, které vyhovovaly kvalitou křemene.²⁸

Metody ICP-OES a FAAS byly použity pro stanovení vanadu v asfaltitech z jihovýchodní oblasti Turecka, kde se asfaltity hojně vyskytují. Vzorky byly nashromážděny z Harbulu, Avgamasya a Segürüku. Příprava vzorku byla provedena rozkladem suchou cestou a mokrým mikrovlnným rozkladem. Vzorky byly jemně rozdrceny na prášek (velikost částic pod 0,071 mm) a spolu s certifikovaným referenčním materiálem byly vysušeny v peci při 105 °C do konstantní hmotnosti. Vysušené vzorky byly drceny pomocí čelistového drtiče a mlety v rotorovém mlýnu. Poté byly přesně zváženy v porcelánovém kelímku a zahřívány v muflové peci při 850 °C po dobu osmy hodin. Analýza byla uskutečněna pomocí AAS a ICP-OES. Obě metody podávaly souhlasné výsledky. Výsledky obsahu vanadu v asfaltitech byly ve shodě s certifikovaným referenčním materiálem. Výsledky ukázaly, že v asfaltitech z Avgamasya může být obsah vanadu až 5,871 g·kg⁻¹. Z těchto výsledků vyplynulo, že asfaltity z těchto oblastí jsou vhodným ekonomickým zdrojem vanadu.²⁹

Pomocí elektronové mikrosondy byly stanovovány prvky skupiny platiny, Re, Te, As, Bi a přítomnost vybraných minerálů Pt-skupiny v základních polymetalických sulfidech z nalezišť Ivrea Verbano Zone v Itálii. Pro stanovení obsahu těchto prvků byly analyzovány pyrhotin, chalkopyrit, pyrit a pentlandit. Bylo provedeno 695 analýz a zjištěno, že platina a paladium jsou obsaženy hlavně v pyrhotitu a pentlanditu a menší podíl paladia se vyskytuje v chalkopyritu. Také bylo v těchto sulfidech objeveno několik minerálů Pt-skupiny, které měly velikost menší než 10 µm.³⁰

4.2 Sedimenty

Stanovení zlata a platinových kovů (PGE – tj. Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, a Os) je celkem obtížné. Distribuce Au a PGE je značně heterogenní. Často se vyskytují jako ryzí kovy, pevné roztoky nebo kovové inkluze v jiných minerálech. Do sedimentů se mohou dostat procesy zvětrávání. Jejich chování a frakcionace v různých typech hornin nám může pomoci pochopit proces formování litosféry. Stanovení těchto prvků je obtížné pro všechny techniky, dokonce i pro techniku ICP-MS je nutné použít vhodné prekoncentrační a rozkladné kroky.²⁶

Metoda AAS byla použita ke stanovení množství zlata v sedimentech v okolí Šobova poblíž města Banská Štiavnica na Slovensku. Kontaminace sedimentů byla způsobena okyselením převážně oxidací pyritu. Pro spolehlivé stanovení byla metoda AAS s elektrotermickou atomizací spojena se separační a prekoncentrační technikou. Pro prekoncentraci byl použit chelátový sorbent Spheron Thiol 1000. Poté byly vzorky analyzovány pomocí ETAAS a výsledky potvrdily asi dvacetkrát vyšší obsah zlata, než bylo ve vzorcích, které okyseleny nebyly.³¹

Metoda XRF byla použita pro prvkovou analýzu sedimentů řeky Tietê v Brazílii. Pro prvky Cd, Hg, a Pb byla použita metoda AAS. Vzorky byly odebrány v pěti různých místech řeky. Byly vysušeny v peci při 45 °C do konstantní hmotnosti. Poté byly přesety přes síto

s otvory o velikosti 2 mm. Dále byly rozetřeny v třecí misce, znovu přesety a homogenizovány. Analýza byla uskutečněna pomocí metody XRF pro analýzu makroprvků v sedimentech. Výsledky byly porovnány s certifikovanými referenčními materiály. Pro přípravu vzorku pro analýzu na AAS bylo odebráno 0,5 g vzorku sedimentu, který se přesně zvážil v teflonové tubě. Ke vzorku bylo přidáno 10 ml koncentrované kyseliny dusičné. Výsledky byly opět porovnány s certifikovaným referenčním materiálem. Výsledky ukázaly, že vzorky, které byly odebrané u pramene řeky, nevykazovaly zvýšený obsah žádného prvku. Vzorky, které byly odebrány v druhém a třetím bodě, byly obohaceny o prvky vzácných zemin a Hf, Ta, Ti, Th a U. Tato kontaminace byla způsobena důlním provozem, který byl nedaleko místa, kde se vzorky odebíraly. Sedimenty, které byly odebírány v bodě čtyři a pět, již byly značně kontaminované. Zvýšený obsah byl zaznamenán u As, Br, Cd, Hg, Pb, Sb a Zn. Toto znečištění bylo způsobeno industriální činností.³²

Metoda ICP-OES byla použita k analýze sedimentů kontaminovaných As v Chorvatsku. Bylo pořízeno deset vzorků ze dvou vrtů ve východním Chorvatsku. První vrt PVC-3 se nacházel v řece Drava. Druhý vrt Gundinci 1 se nacházel v řece Sava. Vzorky byly vzduchem vysušeny a přesety přes síto, které mělo otvory menší než 0,065 mm. Dále byly kyselou rozloženy a analyzovány technikou HG-ICP-OES. Hydridové generace bylo dosaženo smícháním vzorku a kyseliny chlorovodíkové ($3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$). Obě složky se nechaly asi deset sekund zreagovat. Poté se přidal tetrahydridoboritan sodný (1,5 % NaBH_4). Stejný postup přípravy byl použit i na certifikovaný referenční materiál (IAEA – 405, MEDPOL – TM2008). Výsledky ukázaly, že zvýšený obsah arsenu byl naměřen u vrtu PVC-3, kdy hodnoty dosahovaly až $491 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Oproti tomu obsah arsenu ve vrtu Gundinci 1 nedosahoval takových čísel. Nejvyšší obsah byl $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Pro stanovení arsenu v těchto sedimentech byla použita také metoda PIXE (Particle Induced X-ray Emission). Výsledky metody HG-ICP-OES byly v dobré shodě s výsledky metody PIXE.³³

Mořské sedimenty byly zkoumány pomocí metody XPS na západním pobřeží Mexika. Tyto sedimenty obsahují organickou hmotu, která je vázaná na povrchu, a interakce této hmoty s minerálními částicemi jsou důležité pro zachování organického materiálu v sedimentech. Tato organická hmota se chová jako lepidlo ve výsledném agregátu. Vzorky byly odebrány v hloubce jednoho kilometru poblíž města Mazatlán. Pro analýzu aminokyselin byla použita HPLC. Bylo zjištěno, že složení aminokyselin ukazuje, že se zvyšující hustotou klesá obsah organické hmoty. Tloušťka organické hmoty, která je vázaná na povrchu sedimentu v malých oblastech, se s rostoucí hustotou tenčí, zatímco plošný rozsah zůstává stejný.³⁴

Sedimenty ze starší doby bronzové byly analyzovány pomocí metody XRF. Vzorky byly shromážděny v oblasti Fidvár poblíž Vráble na Slovensku. Byly analyzovány pomocí přenosného XRF spektrometru. Elementární analýza a distribuce prvků v sedimentech pomohla získat informace o činnosti člověka v této oblasti. Například podle koncentrace a distribuce fosforu, vápníku a stroncia bylo možné rozeznat typické vzory lidského povolání, přítomnost obchodních cest, opevněného příkopu nebo lidského domu. Výsledky získané

metodou XRF byly porovnány s výsledky analýz metodami AAS a ICP-OES, které byly prováděny v laboratoři a výrazné odchylky ve výsledcích nebyly zaznamenány.³⁵

4.3 Uhlí

Geologické materiály se liší jejich chemickým složením, ale prvky jako Ti, Si, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K a P jsou většinou hlavní složky. Pro stanovení těchto makroprvků je vhodná metoda ICP-OES, která poskytuje adekvátní data. Další vhodnou technikou je XRF. Metoda ICP-MS není vhodná technika pro tato stanovení, protože makroprvky se v geologických materiálech vyskytují ve vysokých koncentracích.²⁶

Naproti tomu při analýze stopových prvků je metoda ICP-MS nepostradatelná. Umožňuje analýzu pevných vzorků bez prekoncentračního kroku a to i vzorky o koncentraci desítek ppb. Pokud se před analýzou použijí vhodné kroky úpravy vzorku, mez detekce se ještě sníží.²⁶

Metody ICP-MS, ICP-OES a AAS byly použity pro stanovení hlavních a stopových prvků v uhlí. Bylo odebráno 336 vzorků uhlí z padesáti vrtů. Vzorky uhlí z období Permu byly odebírány z oblasti Huainan provincie Anhui v Číně. Bylo zkoumáno množství, distribuce a způsob vzniku prvků. Každý vzorek byl vysušen vzduchem a uzavřen v polyetylenovém vaku aby se zabránilo kontaminaci a oxidaci. Vzorky byly drceny a přesety přes síto. Pro kyselý rozklad byla použita kyselina dusičná, která byla smíchána s kyselinou chlorovodíkovou a fluorovodíkovou v poměru 3:1:1 v mikrovlnném mineralizátoru. Hlavní prvky, jako Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe a Ti, a vybrané stopové prvky, jako B, Ni, As a Zn, byly stanoveny metodou ICP-OES. Ostatní stopové prvky byly stanoveny metodou ICP-MS. Se byl stanoven metodou AAS s hydridovou generací. Výsledky byly porovnány s certifikovaným referenčním materiálem NIST-1632b. Výsledky ukazují, že základ anorganického složení uhlí tvoří jíly a uhličitánové minerály. Všechny hlavní prvky kromě Mg a Fe mají širší variační rozpětí než je tomu v ostatním čínském uhlí. Obsahy Cr, Co, Ni a Se jsou vyšší dokonce i v porovnání se světovým uhlím.³⁶

Metoda AFS byla použita pro stanovení koncentrace rtuti v uhlí. Bylo odebráno 81 vzorků z Huaibei v Číně. Bylo studováno množství a distribuce rtuti v různých vzorcích uhlí. Vzorky byly odebrány ze šesti uhelných dolů Wolonghu, Baisham, Liuer, Quidong, Zhuzhuang, Mengzhuang. Všechny odebrané vzorky byly uzavřeny do plastových vaků, aby byly chráněny před oxidací a kontaminací. Každý vzorek vážil přibližně 2 kg. Vzorky byly rozděleny po 200 g, drceny a přesety přes síto. Poté byly sušeny dvanáct hodin v exsikátoru. Vzorky byly rozloženy 15 ml směsí kyseliny fluorovodíkové, chlorovodíkové, chloristé a dusičné v poměru 1:1:3:6 v mikrovlnném mineralizátoru. Po ochlazení bylo ke vzorkům přidáno 50 ml deionizované vody. Vzorky byly analyzovány pomocí AFS. Koncentrace rtuti byla stanovena v rozmezí od 0,01 do 1,4 mg·kg⁻¹. Průměrná koncentrace byla 0,42 mg·kg⁻¹, což je asi dvakrát větší koncentrace, než v uhlí z ostatních dolů v Číně, USA a v celém světě.³⁷

4.4 Půdy

Metoda AAS byla použita pro stanovení specií rtuti (Hg^0 , HgCl_2 , HgO , HgSO_4 , HgS a Hg vázaná na huminové kyseliny) v kontaminovaných půdách. Vzorky byly odebrány ze dvou lokalit České republiky. První místo bylo okolí spalovny Hradce Králové. Druhá lokalita byla okolí bývalého mlýna ve vesnici Trhové Dušníky. Vzorky byly odebrány v hloubce 25 cm. Dále byly vysušeny a přesety přes síto s otvory menšími než 2 mm. Před analýzou byly všechny vzorky uzavřeny v polyetylenové láhvi při teplotě 4 °C. Výsledky ukázaly že, koncentrace rtuti obsažené ve vzorcích je vysoká a že speciace rtuti je ovlivněna hlavně podmínkami okolí. Také se ukázalo, že se v těchto lokalitách mohou vyskytovat organokovové sloučeniny.³⁸

Půdy v okolí silnic byly analyzovány metodou AAS. Byla stanovována koncentrace sedmi těžkých kovů Cd, Pb, Cu, Ni, Fe, Mn a Zn. Vzorky byly odebrány z dvaadvaceti míst, které byly ovlivněny dopravou, v Dubaji. Vzorky byly vysušeny vzduchem a přesety přes síto s otvory menšími než 2 mm. 1 g vzorku byl smíchán s koncentrovanou kyselinou dusičnou a zahřát na teplotu 95-100 °C po dobu třiceti minut. Poté bylo přidáno 5 ml směsi koncentrované kyseliny dusičné a kyseliny fosforečné v poměru 3:1 a znovu zahřáto. Nakonec se vzorek doplnil deionizovanou vodou na objem 50 ml a analyzoval pomoví AAS. Výsledky (Tab. I) ukázaly, že v okolí silnic, které mají více jak dva semaforey, je koncentrace těžkých kovů výrazně vyšší.³⁹

Tab. I. Koncentrace těžkých kovů v půdách³⁹

Kov	Koncentrace kovu ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		
	Oblast se silným silničním provozem	Oblast se středním silničním provozem	Oblast bez silničního provozu
Cd	0,17- 1,01	0,00-0,80	0,00-0,57
Pb	259,66-2784,45	145,95-308,09	8,34-58,20
Cu	15,51-65,90	0,82-18,04	2,88-5,81
Ni	13,31- 98,13	18,29-59,36	3,34-73,80
Fe	325,64-5136,37	88,51-3648,42	55,34-332,81
Mn	57,95-166,43	25,88-147,34	2,98-98,73
Zn	91,34-166,43	8,97-106,11	1,23-46,6

5. ZÁVĚR

Tato práce byla zaměřena na aplikaci atomové spektrometrie v geologii, popis objektů, které geologie zkoumá, a přiblížení jednotlivých metod, které se k tomuto zkoumání používají. U geologických objektů se jednalo především o elementární analýzu.

V kapitole Aplikace atomové spektrometrie v geologii jsem uvedla praktické příklady využití jednotlivých metod v analýze minerálů, sedimentů, uhlí a půd. Například metoda XRF pomohla určit čistotu křemene v Argentině a tedy i v průmyslovém využití tohoto minerálu. Metody ICP-OES a AAS zase pomohly zjistit, že asfaltity z jihovýchodní oblasti Turecka jsou vhodným ekonomickým zdrojem vanadu. Metoda AAS pomohla zjistit jaký vliv má silniční doprava na kontaminaci okolních půd v Dubaji. Metoda ICP-MS pomohla zjistit, ve kterých minerálech se nejvíce vyskytují prvky vzácných zemin. Z uvedených příkladů vyplývá, že metody atomové spektrometrie jsou velmi důležité v analýze geologických vzorků.

Metoda ICP-MS je velmi vhodná metoda elementární analýzy. I když metoda ICP-OES často nahrazuje metodu AAS, v geologii se uvedené metody často doplňují. Použití metod závisí na analyzovaném materiálu a na prvcích, které chceme analyzovat.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- 1) Zapletal J.: *Základy geologie*. Vydavatelství Univerzity Palackého, Olomouc 1995.
- 2) www.gweb.cz/geologie/geologie/, staženo 7. listopadu 2013.
- 3) Murck B. W.: *Geology. A self-teaching guide*. Wiley, New York 2001.
- 4) <http://www.gweb.cz/clanky/clanek-35/>, staženo 18. listopadu 2013.
- 5) Kachlík V.: *Základy geologie*. Karolinum, Praha 2001.
- 6) Záruba Q.: *Základy geologie a petrografie pro stavební fakulty*. SNTL, Praha 1972.
- 7) Hejtman B.: *Petrografie*. SNTL, Praha 1981.
- 8) Petržílek B.: *Základy geologie. Populární výklad o geologických vědách a všem, co s nimi souvisí*. Práce, Praha 1959.
- 9) Bouček B., Kodým O.: *Geologie*. Nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1954.
- 10) Kettner R.: *Všeobecná geologie*. Nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1956.
- 11) Clemens J.D., Vielzeuf D.: *Earth and Planetary Science Letter*, 86, 287 – 306 (1987).
- 12) Coban H.: *Earth-Science Reviews*, 80, 219 – 238 (2007).
- 13) Wejtla G. J.: *Sedimentary Geology*, 280, 4 – 20 (2012).
- 14) Černohorský T., Jandera P.: *Atomová spektroskopie*. Univerzita Pardubice, Pardubice 1997.
- 15) Klouda P.: *Moderní analytické metody*. Pavel Klouda, Ostrava 2003.
- 16) Němcová I., Čermáková L., Rychlovský P.: *Spektrometrické analytické metody I*. Karolinum, Praha 2004.
- 17) Komárek J.: *Atomová absorpční spektrometrie*. Masarykova univerzita v Brně, Brno 2000.
- 18) Skoog D. A., Hooler F. J., Crouch S. R.: *Principles of instrumental analysis*. Thomson Books/Cole, Belmont, 2007.
- 19) Becker J. S.: *Inorganic mass spectrometry*. Wiley, Hoboken, 2007.
- 20) Varian Australia Pty Ltd.: *Instrument at work ICP-MS 9*, 1994.

- 21) Angino E. E., Billings K. G.: *Atomic Absorption Spectrometry in Geology*. Elsevier Pub. Co., New York 1972.
- 22) Ebdon L., Evans E.: *An introductory to analytical atomic spectrometry*. John Wiley, New York 1998.
- 23) <https://www.natur.cuni.cz/geologie/laboratore/laboratore-a-metody/laborator-plazmove-spektrometrie-laps-icp-ms-icp-oes/icp-oes>, staženo 7. dubna 2014.
- 24) *Moderní analytické metody v geologii*. VŠCHT, Praha 2008.
- 25) Reed S.: *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. Cambridge University Press, Cambridge 2005.
- 26) Hill S. J.: *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*. Blackwell, Plymouth 2007.
- 27) Arzamastsev A., Arzamastseva L. V., Bea F., Montero P.: *Petrology*, 17, 46 – 72 (2009).
- 28) Pérez D., Rubio M.: *X-Ray Spectrometry*, 34, 39 – 64 (2005).
- 29) Aydin I., Aydin F., Kilinc E., Humamci C.: *Oil Shale*, 27, 331 – 338 (2010).
- 30) Zaccarini F., Garuti G.: *Journal of Mineralogy and Geochemistry*, 191, 169 – 187 (2014).
- 31) Medved' J., Bujdoš M., Matúš P., Kubová J.: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379, 60 – 65 (2004).
- 32) Favaro D. I. T., Alegre G. F.: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 299, 797 – 805 (2014).
- 33) Bošnjak M., Fazinić S., Duić Ž.: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 312, 23 – 29 (2013).
- 34) Arnarson T. S., Keil R. G.: *Organic Geochemistry*, 32, 1401 – 1415 (2001).
- 35) Gauss R. K., Bátorá J., Rassman K.: *Journal of Archaeological Science*, 40, 2942 – 2960 (2013).
- 36) Chen J., Liu G.: *International Journal of Coal Geology*, 88, 41 – 54 (2011).
- 37) Yan Z., Sun R., Wu D.: *Applied Geochemistry*, 33, 298 – 305 (2013).
- 38) Coufalík P., Zvěřina O., Komárek J.: *Chemical Papers*, 68, 427 – 434 (2014).
- 39) Aslam J., Khan S. A., Khan S. H.: *Journal of Saudi Chemical Society*, 17, 315 – 319 (2013).

7. SEZNAM ZKRATEK

AAS	Atomic absorption spectrometry, atomová absorpční spektrometrie
AES	Auger electron spectrometry, Augerova elektronová spektrometrie
AFS	Atomic fluorescence spectrometry, atomová fluorescenční spektrometrie
CCD	Charge coupled devices
CTD	Charge transfer devices
EDL	Electrodeless discharge lamp, bezelektrodová výbojka
ESCA	Electron spectroscopy for chemical analysis
ETAAS	Electrothermal atomic absorption spectrometry, atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
FAAS	Flame atomic absorption spectrometry, atomová spektrometrie s plamenovou atomizací
HCL	Hollow cathode lamp, výbojka s dutou katodou
HG	Hydride generation, hydridová generace
HPLC	High-performance liquid chromatography, vysokoúčinná kapalinová chromatografie
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
MS	Mass spectrometry, hmotnostní spektrometrie
OES	Optical emission spectrometry, optická emisní spektrometrie
PIXE	Particle-induced X-ray emission
REE	Rare earth elements, prvky vzácných zemin

TIMS	Thermal ionization mass spectrometry, hmotnostní spektrometrie s termickou ionizací
TOF	Time of flight, analyzátor doby letu
RRFA	Radionuklidová rentgenofluorescenční analýza
UPS	Ultraviolet photoelectron spectrometry
UV	Ultraviolet, ultrafialové záření
VIS	Visible, viditelné záření
XPS	X-ray photoelectron spectrometry
XRF	X-ray fluorescence, rentgenofluorescenční analýza