



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

APLIKACE FTIR A NIR PRO ANALÝZU PŮD

FTIR AND NIR APPLICATIONS FOR SOIL ANALYSIS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Michala Mešková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Helena Doležalová
Weissmannová, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1462/2019 Akademický rok: 2017/18
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student: **Bc. Michala Mešková**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Vedoucí práce: **Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Aplikace FTIR a NIR pro analýzu půd

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše zaměřená na využití FTIR a NIR analýzy půd.
2. Analýza vybraných půd.
3. Interpretace spekter a výsledků.

Termín odevzdání diplomové práce: 31.7.2020

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Michala Mešková
student(ka)

Mgr. Helena Doležalová
Weissmannová, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zaměřuje na využití metod infračervené spektrometrie pro analýzu půdních vzorků.

Cílem této práce bylo srovnání a analýza půd pomocí metod ATR (Attenuated Total Reflectance) a DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) a vyhodnocení vhodnosti těchto metod pro analýzu půd.

Výsledky ukázaly, že metoda ATR není dostatečně efektivní a k analýze půd byla použita metoda DRIFT, která se ukázala pro analýzu půdních vzorků být vhodnější.

ABSTRACT

This diploma thesis focuses on the use of infrared spectrometry methods for the analysis of soil samples.

The aim of this work was to compare and analyze the soil using the ATR (Attenuated Total Reflectance) and DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) methods and to evaluate the effectiveness of these methods for soil analysis.

The results showed that the ATR method is not sufficiently effective and the DRIFT method was used for soil analysis, which proved to be more suitable for the analysis of soil samples.

KLÍČOVÁ SLOVA

půdy, analýza, FTIR, NIR, ATR, DRIFT

KEYWORDS

soil, analysis, FTIR, NIR, ATR, DRIFT, SOM

MEŠKOVÁ, Michala. *Aplikace FTIR a NIR pro analýzu půd*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123997>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Helena Doležalová Weissmannová.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěla poděkovat vedoucí mé diplomové práce Mgr. Heleně Doležalové Weissmannové, Ph.D za možnost zpracovat diplomovou práci pod jejím vedením, za její rady, připomínky, konzultace, poskytnuté materiály a hlavně notnou dávku trpělivosti s mojí osobou při nelehké kombinaci dálkového studia a zaměstnání.

Brno, 7. července 2020

.....

Michala Mešková

Obsah

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1. Definice půdy	8
2.1.1. Půdní horizonty	9
2.1.2. Půdní typy	11
2.2. Ekologické aspekty ochrany půdy	12
2.3. Funkce a využití půdy	13
2.3.1. Regulační funkce	13
2.3.2. Filtrační funkce	14
2.3.3. Funkce pufry	14
2.3.4. Transformační funkce	16
2.3.5. Funkce stanoviště pro organismy v půdě a na ní	17
2.3.6. Produktivní funkce	18
2.3.7. Využití odpadů	18
2.4. Analýza půdy pomocí infračervené spektrometrie	19
2.4.1. Půdní živiny a organická hmota	20
2.4.2. Stanovení půdní vlhkosti	20
2.4.3. Charakterizace půdy	21
2.4.4. Analýza půdních minerálů	21
2.5. Infračervená spektroskopie	29
2.5.1. Spektroskopie zeslabené úplné odrazivosti ATR	33
2.5.2. Difuzní infračervená Fourierova transformační spektroskopie DRIFT	35
3. CÍL PRÁCE	38
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
4.1. Analyzované vzorky	39
4.2. Měření metodou zeslabené úplné odrazivosti ATR	39
4.3. Měření metodou difuzní infračervené Fourierova transformace DRIFT	40
4.4. Zpracování dat	41
4.4.1. Interpretace spekter	41
4.4.2. Validace a predikční modely	42
5. VÝSLEDKY A DISKUZE	44
5.1. Vyhodnocení spekter získaných metodou ATR	44

5.2.	Vyhodnocení spekter získaných metodou DRIFT.....	46
5.3.	Korelace mezi uhlíkem a dusíkem u vzorků půd	48
5.4.	Validace a predikce s využitím programu OPUS 8.1	54
5.5.	Klastová analýza (CA) a analýza hlavních komponent (PCA)	57
6.	ZÁVĚR	62
7.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ“	63
8.	PŘÍLOHY	67

1. ÚVOD

V nedávné době se spousta studií věnovala různými technikami analýzy půd. A infračervená spektrometrie se ukázala jako rychlá, levná a výhodná metoda pro analýzu půd. Právě díky své rychlosti je vhodná pro analýzu velkých množství vzorků, což je v dnešní době velmi žádané. Metody infračervené spektrometrie za použití Fourierovy transformace jsou velmi citlivé a poskytují velmi dobré výsledky pro charakterizaci minerálních i organických složek půd. Díky všestrannosti metod infračervené spektrometrie lze tuto metodu využít i pro analýzu vzorků neznámého složení. Ve své diplomové práci jsem se zaměřila na analýzu půdních vzorků metodami infračervené spektrometrie, a to konkrétně metodou zeslabené úplné reflektance a difúzní reflektance. Metoda difúzní reflektance je aktuálně nejvyužívanější metodou pro stanovení v oblasti analýzy půd.

Diplomová práce je rozdělena do dvou částí. V první části se zabývám rešerší půdy jako takové. Jejich zásadních složek a využití. Dále také ekologickými aspekty a analýzami. Zaměřila jsem se také na rešerší technik infračervené spektrometrie, zeslabené úplné reflektance, difúzní reflektance a využití Fourierovy transformace.

Druhá část je pak věnována analýze pomocí metod zeslabené úplné reflektance a difúzní reflektance. Vyhodnocením infračervených spekter, jejich korelaci a validaci. Jako poslední jsem naměřená data statisticky analyzovala.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Definice půdy

Půda se obvykle definuje jako jemná zemina, která pokrývá zemské povrchy v důsledku zvětrávání hornin přímo na místě nebo hromadění minerálních látek transportovaných vodními toky či povětrnostními vlivy. Charakteristickým rysem půdy je, že k tomuto zvětralému minerálnímu materiálu je přidán organický materiál. Tento organický materiál může být živý i mrtvý. Mrtvá organická hmota obsahuje málo zetlelé a nedávno mrtvé kořeny rostlin a listy a jiné rostlinné stelivo, mrtvou faunu a organický materiál v různých fázích rozkladu. Tomuto komplexu rozloženého materiálu říkáme humus. Právě tato směs minerálního a organického materiálu dává půdě jejich charakteristické vlastnosti. Na povrchu Země je mnoho různých typů půdy, které alespoň částečně odrážejí, různé kombinace minerálních a organických látek, přímo ukazují typ vzniku a specifikují různé podmínky prostředí. Ve skutečnosti půda (a její půdní složky) s rostlinami, podložím, na kterém rostliny rostou a podnebím v oblasti nedílnou součástí celého ekosystému.

V závislosti na širším pohledu a zaměření může mít slovo „půda“ různé významy. Jednoduchá definice půdy je materiál, ve kterém rostliny rostou a který jim poskytuje fyzickou podporu, vodu a živiny. Existuje další konkrétnější pochopení pojmu půda. Pro stavebního dělníka je půda jemně rozptýleným a relativně volným materiálem na zemském povrchu, který je třeba překonat. Geolog nazývá tuto vrstvu regolitem a zajímá ho většinou to co je pod ním. Hydrolog si představí velký rezervoár akumulující vodu pro zásobování potoků a řek. Nejrozšířenějším pohledem na půdu je však médium pro růst rostlin a poskytování potravy a vlákniny přímo nebo prostřednictvím živočišného mezistupně.

Půda je důležitá jako médium pro růst rostlin a pro podporu mnoha živočišných a lidských činností či potřeb. Půda působí jako rezervoár pro živiny a vodu a poskytuje rostlinám zázemí růstu. Půda může také poskytovat prostředí pro rozklad a imobilizaci materiálů jako jsou hnojiva a pesticidy a odpadní produkty, splaškové kaly, zvířecí odpady a kaly a kompostované odpady. Půda je komplexní dynamický systém, ve kterém interakce biologického, chemického a fyzického prostředí vedou k transformaci materiálů, biologickému zneškodnění původně škodlivých materiálů na méně nebezpečné a znehybnění ostatních složek v důsledku interakcí mezi těmito externími materiály a organickými a anorganickými půdními složkami. Tato imobilizace může umožnit rozložení potenciálně nebezpečných materiálů na méně nebezpečné formy. Tyto interakce a transformace mohou být dlouhodobé, v průběhu desetiletí, střednědobé v průběhu měsíců nebo let, krátkodobé mezi jednotlivými událostmi, jako jsou dešťové bouře, nebo téměř okamžité.

Půda obvykle sestává z vertikálních vrstev nebo horizontů rozlišených podle fyzikálních, chemických nebo biologických charakteristik. Tato posloupnost vrstev se obvykle popisuje jako půdní profil. Povrchové horizonty jsou obvykle charakterizovány akumulací organických materiálů v důsledku přidání rostlinných a živočišných zbytků (je však stále více zřejmé, vnášení organických složek do hlubších vrstev půdy z kořenových systémů může hrát významnou roli při celkovém transformaci a funkci půdních procesů) [1–4].

2.1.1. Půdní horizonty

Půdní profil je vertikální řez vrstvami půdy až po půdotvorný substrát, případně matečnou horninu. V rámci půdního profilu můžeme pozorovat jednotlivé vrstvy, tzv. půdní horizonty. Jedná se o dvourozměrnou charakteristiku.

Půdní horizont je vrstva půdy přibližně rovnoběžná s povrchem půdy, která se svými fyzikálními, chemickými a biologickými charakteristikami jako např. barvou, strukturou, texturou, konzistencí, pH, druhovým a početným zastoupením organismů liší od přilehlých geneticky příbuzných vrstev.

Na zastoupení a sledu jednotlivých horizontů v rámci půdního profilu se podepsaly různé půdotvorné procesy, faktory, podmínky a jejich kombinace. Půdy jsou tedy obsahem horizontů charakteristické a vzájemně odlišitelné.

Hlavní půdní horizonty:

O – organický materiál na povrchu půdy. Horizont obsahuje listy, větve, odumřelou trávu a další. Horizonty tohoto typu je možné pozorovat obvykle na lesních půdách, nejsou obvyklé na orných půdách.

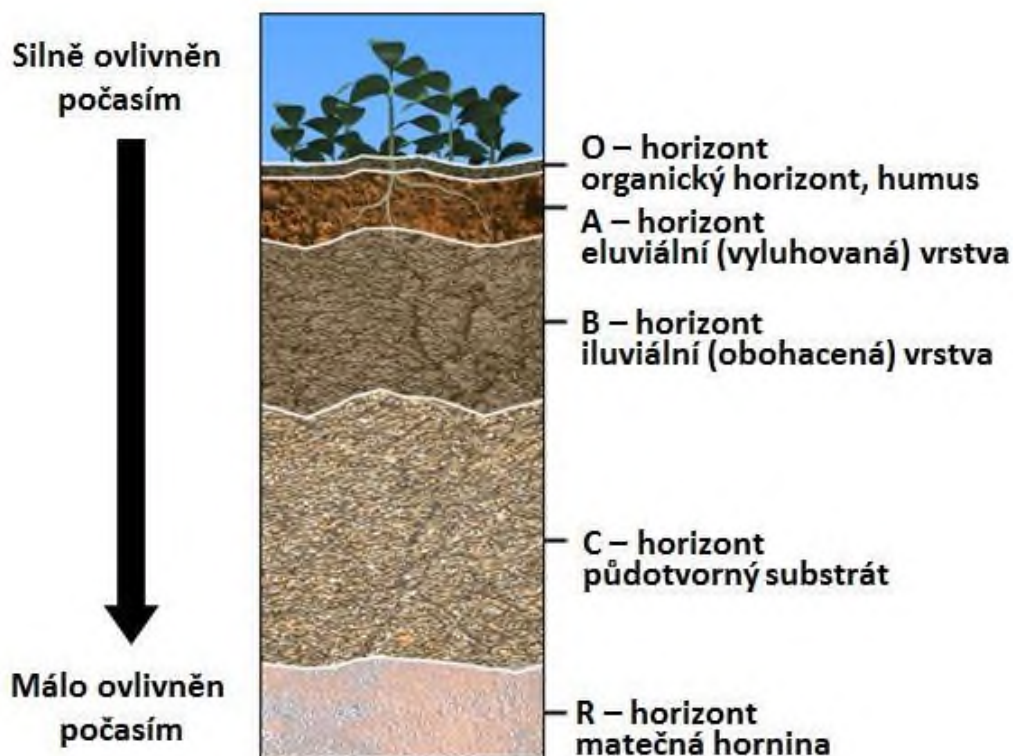
A – nadložní organický horizont, kde se akumuluje rozkládající se organická hmota. Obvykle má tmavou barvu a je biologicky silně oživená. Má mnoho organismů. V případě orby dochází k promíchání organické hmoty a rozšíření tohoto horizontu v závislosti na hloubce orby. Nazývá se zónou eluviace, jelikož vlivem srážek dochází k vyplavování organického materiálu z A-horizontu do nižších vrstev.

E – vyluhovaný horizont. Je rovněž v zóně eluviace živin a jílnatých částic, která je v těchto místech nejvýraznější. Obvykle má světlou barvu a písčiny charakter.

B – humusový horizont – je to obohacený horizont, tj. zóna iluviace. Obsahuje materiál vyluhovaný z horizontu A. B-horizont tedy původně organický materiál neobsahoval, nyní je však obsah jílnatých částic i živin vysoký.

C – Minerální horizont – vrstva nezměněného minerálního materiálu. Není zde žádná biologická aktivita ani zóna iluviace. Do C-horizontu přerůstá minimum kořenů, pokud vůbec nějaké. Jedná se o zvětralou mateční horninu, tedy o půdotvorný substrát.

R – matečná hornina, např. vápenec, pískovec, žula atd.



Obrázek 1: Půdní horizonty [1W]

Důležitost začlenění a rozkladu organické hmoty a produkce složitých organických materiálů, jakož i zvětrávání minerálních materiálů pro výrobu druhotných produktů (jako jsou jílové minerály) a uvolňování minerálů, které mohou být přijaty rostlinami nebo vyluhovány v systému, poskytuje charakteristickou povahu půdy. Zejména velká plocha povrchu spojená s půdními materiály a jejich schopností zadržovat a vyměňovat ionty (přidávané do hnojiv, i uvolňované během zvětrávání a biologického rozkladu) a absorbovat vodu jsou důležité vlastnosti, které odlišují půdu od horninových materiálů.

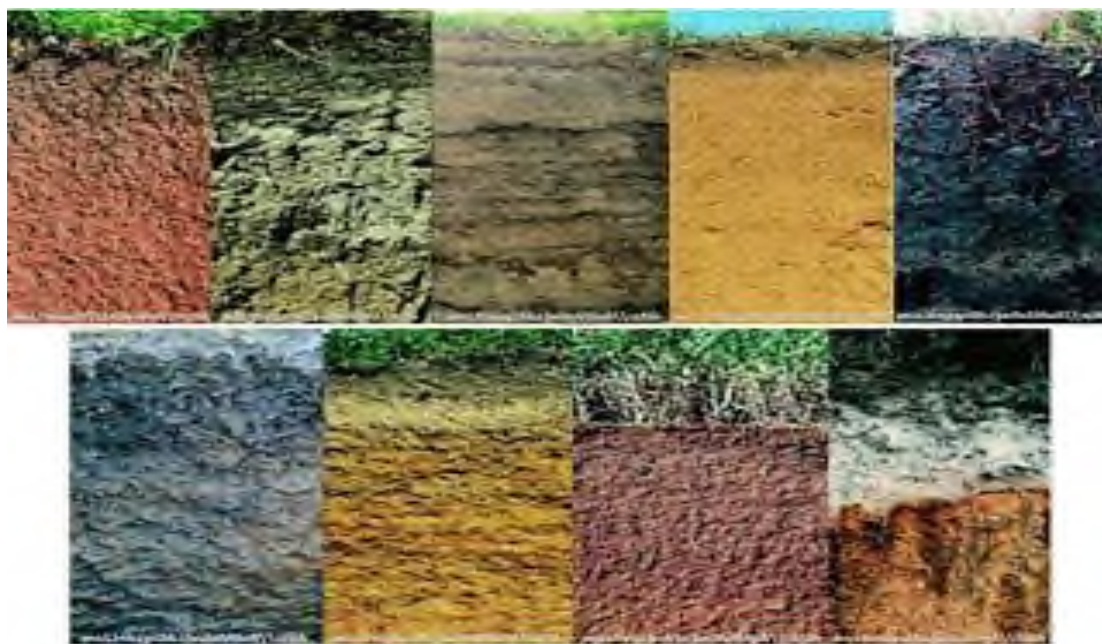
Půda plní mnoho funkcí. Patří sem funkce související s přírodními ekosystémy, zemědělskou produktivitou, kvalitou životního prostředí, půdou jako zdrojem surovin a základnou pro budovy. Z nich je funkce zemědělské produktivity pravděpodobně nejrozšířenější. Tato funkce půdy spočívá v podpoře produktivity rostlin a živočichů při zachování nebo zvýšení kvality vody a ovzduší a také v podpoře lidského zdraví a bydlení. K provádění této produkční funkce musí být půda schopna poskytnout: fyzikální, chemický a biologický kontext vhodný pro přežití a vývoj živých organismů; podmínky pro regulaci a rozdělení toku vody, skladování a recyklaci živin a dalších prvků; podmínky pro podporu biologické aktivity a rozmanitosti pro růst rostlin a produkci zvířat; prostředí pro filtrování, pufování, degradaci, imobilizaci a detoxikaci organických a anorganických látek; a poskytovat mechanickou podporu živým organismům a jejich strukturám [1–5].

2.1.2. Půdní typy

Černozemě – úrodné zemědělské půdy s humusem, vznikající v nížinách. Matečnými horninami jsou spraše, slínovce i jemné vápnité písky.

Hnědozemě – také úrodné půdy, skoro jako černozemě. Jsou vyvinuty na podobných matečných horninách, ale nejčastěji je najdeme v pahorkatinách.

Hnědé půdy – v Česku jsou zřejmě nejhojnějším typem, jsou ve vrchovinách a pahorkatinách a vznikají na nejrůznějších matečných horninách. Jsou to typické bramborářské půdy.



Obrázek 2: Půdní typy [2W]

Podzoly – typické půdy značných nadmořských výšek na různých matečných horninách. Rozklad nestabilních složek a vyplavování oxidů do spodních horizontů je důležitým znakem. Nejsou příliš úrodné a spíše, než o zemědělské jde o pastvinářské půdy.

Nivní půdy – nacházejí se na uloženinách říčních niv, často jsou ovlivněny vodou.

Černice – půdy s humusem na nivních uloženinách, často i na vápnitých nížinných sedimentech.

Rendziny – zvláštní, obvykle kamenité půdy na vápencích, jsou na nich často sady a pěstuje se zde vinná réva [1–5].

2.2. Ekologické aspekty ochrany půdy

Půdy jsou komplexní ekosystémy, které jsou silně propojeny s ostatními složkami životního prostředí (voda a vzduch). Díky těmto vazbám existují dalekosáhlé interakce s ostatními složkami životního prostředí, díky nimž mají půdy důležitou funkci ekologického mediátora. Pokud jde o procesy transportu materiálu, půda může být zdrojem i poklesem.

Půda proto představuje nejdůležitější zdroj lidského života jak z hlediska materiálního, tak kulturního. Vzhledem k tomu, že půda je vlastněna jako majetek, již dlouho se předpokládá, že stát nemůže upustit od zvláštní péče o půdu, protože se o ni již vlastníci půdy postarají. Tento předpoklad může být v mnoha případech pravdivý pro konkrétní formy použití, jako je zemědělské použití. Menší péče je však cítit, když využití půdy neslouží jedinému cíli, ale několika paralelním nebo dokonce protichůdným účelům. Taková vícenásobná použití jsou obvykle výsledkem rostoucí hustoty lidské populace.

Ochrana půdy je proto především úkolem, při kterém je třeba pečlivě zvolit využití funkcí půdy. Půda je s ohledem na její využití a využívání pamětí a archivem těchto akcí. Z tohoto hlediska hraje důležitou roli při ochraně půdy znečištění způsobená dřívějším využitím (kontaminovaná místa). V důsledku využívání půdy v minulosti často dnes dochází k omezením ve využívání některých nebo všech funkcí půdy. Půda, která funguje jako rezervoár pro regeneraci podzemní vody a byla v minulosti kontaminována, proto nemůže být použita jako ochranné pásmo vody, pokud se díky této kontaminaci v důsledku procesů přemístění v podzemních vodách objeví koncentrace kontaminantů, což je nepřijatelné pro zachycování pitné vody. Problém využívání v minulosti (kontaminovaných lokalit) pro ochranu půdy spočívá v tom, že skutečné výsledky tohoto využívání nelze často vrátit zpět. Poté je třeba dbát na to, aby využití lokalit v minulosti nemělo škodlivé účinky pro současné

nebo budoucí použití. Výběr vhodného použití půdy proto hraje důležitou roli. Zásada předběžné opatrnosti, která je obecně důležitá v ochraně životního prostředí, se zde nemůže uplatnit, protože pochopitelně nelze využití v minulosti zrušit preventivními opatřeními. Místo toho musí být zaměřena na snížení nebo odstranění rizik pro funkce půdy určené pro budoucí využití [6–11].

2.3. Funkce a využití půdy

Z hlediska životního prostředí jsou nejdůležitějšími funkcemi regulační a produkční funkce, známé jako ekologické funkce půdy. Mezi další funkce půdy patří zdroje surovin, stavební pozemky, rekreační oblasti a likvidace odpadu.

Funkce filtru je mechanické zadržování částic a koloidů systémem půdních pórů a zahrnuje vázání rozpuštěných látek absorpcí a desorpcí, začlenění a uvolňování látek (včetně vody) do pórových prostorů a inkorporaci a exkorporaci látek půdními organismy. Funkce stanoviště je schopnost půdy podporovat kolonie organismů uvnitř a na půdě. To zahrnuje funkci půdy jako substrátu pro vyšší rostliny.

Produktivní funkce se liší od funkce stanoviště v tom, že zde má prvořadý význam ekonomické využívání biomasy.

Ostatní funkce půdy jsou převážně nebo výhradně antropogenní povahy. Ekologické funkce zde mají ve srovnání s antropogenním využíváním menší význam nebo jsou nepřímo využívány například při degradaci nebo sorpci znečišťujících látek. Na rozdíl od ostatních funkcí půdy (ložiska surovin, stavba, rekreace, likvidace odpadu) lze regulační a biotopové funkce definovat pouze na základě přírodních pedologických a ekologických vlastností půdy, bez ohledu na to, k jakému účelu je kladen. Produktivní funkci lze rozeznat na základě ekologických aspektů (stanoviště pěstovaných rostlin) a sociálně-ekonomických kritérií, protože je přímo propojena se zemědělstvím a lesnictvím [6-20].

2.3.1. Regulační funkce

Regulační funkce půdy závisí na regulaci přírodních materiálů a energetických cyklů. Zahrnuje veškeré materiální a nemateriální přesuny do půdy a procesy, které iniciují.

2.3.2. Filtrační funkce

Filtrace je definována jako mechanická retence materiálu o velikosti > 100 nm. K filtraci dochází během toku vodné suspenze přes pórovité částice.

Chování půdní vody (hydraulický potenciál f) je určen gravitačním potenciálem z (dolů) a maticovým potenciálem y (nahoru). Při rovnováze jsou tyto dva potenciály stejné, tj. $F = (-y) + (+z) = 0$. Přidání vody (např. Srážením) zvyšuje potenciál matrice a přemístí rovnováhu. Tato infiltrace je jedním z nejdůležitějších účinků proti erozi.

Snížení filtrační účinnosti může nastat v důsledku blokování pórů, například zhutněním nebo ucpáním blátem. Blokování pórů může mít také škodlivé účinky na transformační a biotopové funkce (stojatá voda, nedostatek vzduchu) [6-20].

2.3.3. Funkce pufry

Pufrování je do značné míry výsledkem schopnosti půd ukládat vodu v pórovitých prostorech pomocí kapilárních sil. Protože tlak kapaliny (napětí) je nižší než atmosférický tlak, kapalina stoupá v kapiláře, dokud není dosaženo hydrostatické rovnováhy. Kapilární tlak a tím i výška, do které kapalina stoupá, se se zmenšujícím se průměrem kapiláry zvyšuje.

Kapacita vody v půdě je charakterizována množstvím vody, které může být zadrženo pro danou hodnotu kapilárního tlaku (charakteristika pF). Hodnota pF je definována jako logaritmus záporné kapilární síly ($-y$) nebo tlak ve sloupci vody v centimetrech. Z hlediska funkčnosti má zvláštní význam voda dostupná rostlinám s $pF = 1,8 - 4,2$ (využitelná vodní kapacita). Pro každý typ půdy lze při dané hodnotě pF stanovit množství vody, které lze zadržet proti gravitační síle. Využitelná vodní kapacita (v mm / dm) pro některé substráty je uvedena v následující tabulce.

Tabulka 1: Využitelná vodní kapacita (v mm / dm) [1]

Jemný písek	13
Prach	25
Pískovitá hlína	19
Jíl	15

Pro pufování vstupního pH lze použít různé způsoby, v závislosti na rozsahu pH dle tabulky.

Tabulka 2: Rozsah pH [1]

Neutrální (6,2 - 8,0)	oxid uhličitý/ uhličitan
Kyselé (4,2 - 6,2)	výměnný pufr
Vysoce kyselé (2,8 - 4,2)	pufr s obsahem hliníku

Systém pufru sestává ze slabé kyseliny nebo báze a odpovídajících solí a udržení konstantní pH v určitém rozmezí. Všechny půdy jsou vystaveny přírodním kyselinám a kyselinám antropogenního původu. Půdy obsahující uhličitan mohou tlumit protony vytvořením hydrogenuhličitanu



Po vyčerpání uhličitanového pufru je pufování prováděno systémem výměnného pufru, přičemž všechny kationty minerálních a organických iontoměničů jsou nahrazeny protony. Pod pH 4,2 v systému s pufrům s obsahem hliníku dochází k destrukci struktury krystalové mřížky a uvolňování iontů hliníku



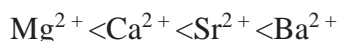
Pufování živin a znečišťujících látek ovlivňuje většinu ekologických funkcí půdy. Je to možné díky přítomnosti organických a anorganických výměn, přičemž mohou nastat následující adsorpční jevy:

- a) Van der Waalsovy síly: relevantní pro organické znečišťující látky, humus
- b) Vodíkové vazby: relevantní pro organické znečišťující látky, minerální povrchy
- c) Komplexy elektron – donor – akceptor: relevantní pro organické polutanty, humus
- d) Hydrofobní vazba: relevantní pro organické znečišťující látky, humus
- e) Iontová vazba: relevantní pro organické polutanty, anorganické polutanty a živiny, humus, jílové minerály
- f) Kovalentní vazba: relevantní pro organické a anorganické znečišťující látky

U živin a anorganických znečišťujících látek je tvorba iontů nejdůležitějším procesem. Iontoměniče mají kladný nebo záporný nadměrný náboj, čímž se váží s anionty nebo kationty. Sorpce tohoto typu je reverzibilní a v půdním roztoku je ustavena rovnováha závislá na koncentraci iontů.

Sorpční síla závisí na vzdálenosti mezi vazebnými partnery, která je do značné míry určena jejich hydratačními obaly, se zmenšující se s rostoucí vzdáleností podle Coulombova zákona $P \sim Q_1 Q_2 / r^2$.

Síla sorpce se navíc zvyšuje se zvyšujícím se iontovým nábojem, což je zohledněno v Hofmeisterově iontové řadě klesající hydratačního obalu a rostoucího výměnného potenciálu:



Vstupní hnojiva a anorganické znečišťující látky vnikající do půdy, jejich rozpouštění v půdní vodě, pufování adsorpcí a desorpcí, absorpce rostlinami a ztráta eluátů lze znázornit v cyklech živin a znečišťujících látek [6-21].

Těžké kovy mohou být vázány v půdě různými způsoby. V pevném skupenství, adsorbované, jako soli kovů, oxidy, navázány v silikátech, rozpuštěné, anebo jako cheláty či komplexy. Orientační obsah těžkých kovů v orné půdě je znázorněn v tabulce.

2.3.4. Transformační funkce

Chování chemických sloučenin v pedosféře závisí na vlastnostech látky, umístění a v některých případech je ovlivněna antropogenními činnostmi. Transformační funkce zajišťuje samočištění půdy. K degradaci a přeměně látky v půdě může dojít abioticky (např. reakce na minerálních površích, fotochemické reakce) nebo bioticky. Jednou z nejdůležitějších sil samočisticí schopnosti půd jsou mikroorganismy, které poskytují enzymy nezbytné pro biotické transformační procesy. Mikroorganismy používají látky, které vstupují do půdy jako živiny nebo zdroje energie, jejichž využitelnost se zvyšuje s klesající perzistencí sloučenin. Poté, co látka vstoupí do půdy, mikroflóra vyžaduje latentní období (zpožděná fáze) pro vývoj spektra specifických druhů potřebného pro jeho metabolizaci. Toto časové období závisí na xenobiotických vlastnostech látky. Pokud se látka dostává do půdy častěji, zpožděvací fáze se zkracuje a perzistence klesá. Kromě toho jsou všechny procesy, které stimulují mikrobiální aktivitu v půdě, vhodné pro zvýšení její metabolické účinnosti. Patří sem aplikace organických a anorganických živin a kultivace půdy.

Rozklad zbytků rostlinného a živočišného materiálu na huminové látky je také připisována na vrub transformační funkci. Huminové látky jsou přirozeně se vyskytující biogenní látky s charakteristickou žlutou až černou barvou, vysokou hustotou částic a perzistencí. Vysoké koncentrace huminových látek byly nalezeny v materiálech jako je rašelina. Huminové látky lze klasifikovat podle jejich rozpustnosti nebo podle jejich reaktivity a jejich schopnosti podstoupit další hydrataci s absorpcí kyslíku [11-22].

2.3.5. Funkce stanoviště pro organismy v půdě a na ní

Organický materiál půdy se skládá z 85% postmortální látky, 10 % kořenů rostlin, 4 % bakterií a hub a 1% půdní fauny.

Bakterie a houby způsobují 90% degradace, zatímco půdní organismy jsou odpovědné pouze za 10 % degradace. Půdní organismy jsou však velmi účinné při urychlování mikrobiální degradace a mohou zvýšit dostupnost živin až o 50 %. Terénní studie ukázaly, že snížení jejich počtu snižuje degradační výkon půdy až o 40 %. Obecně platí, že jednobuněčné organismy, červi a antropoidi tvoří jednu třetinu půdní biomasy. Počet organismů na metr čtvereční v horních 30 cm půdy je následující:

Tabulka 3: Počet organismů na metr čtvereční v horních 30 cm půdy [1]

Bakterie	60×10^{12}
Houby	10^9
Řasy	10^6
Jednobuněčné organismy	500×10^6
Vlákna	10×10^6
Roztoči	150 000
Chvostokoci	100 000
Bílé červy	25 000
Žížaly	200
Šneci	50
Pavouci	50
Stejnonožci	50
Mnohonožky	150
Stonožky	50
Brouci	100
Létající larvy	200
Obratlovci	0,001

Dýchání organismu je měřítkem jeho metabolické aktivity, a tedy i jeho materiálního obratu. Protozoa představuje 70 % dýchání – výrazně vyšší, než je jejich třetina biomasy. Není obecné, že tyto mikrofauny obývající půdu produkují přibližně tolik biomasy jako žížaly. V potravinovém řetězci protozoa představují ekologicky důležité spojení mezi bakteriemi a malými metazoony, a proto vykazují výraznou katalytickou aktivitu vůči bakteriálním procesům a re-mineralizačním procesům v půdě [21-25].

2.3.6. Produktivní funkce

Produktivní funkcí je schopnost půdy působit jako substrát pro pěstované rostliny (potravinářské a krmné rostliny, obnovitelné zdroje). Účinky na produktivní funkci se obecně hodnotí spíše ekonomicky než ekologicky, protože pěstování v zemědělství, lesnictví a zahradnictví je určeno k zisku. Pěstováním je nicméně ovlivněno množství ekologických funkcí půdy. Rostliny získávají své živiny, ale také znečišťující látky, hlavně z půdy. Dodávka živin je obecně typická pro typ půdy a oblasti. V moderním zemědělství se však ke zvýšení sklizně používají vnější opatření: anorganická a organická činidla na ochranu plodin, organická a minerální hnojiva a využívání organických a minerálních odpadů, které mohou vést ke znečištění půdy a mohou poškodit funkce půdy.

Hnojení a využití odpadních materiálů může vést k zavádění organických i anorganických znečišťujících látek do půdy. Na rozdíl od použití prostředků na ochranu rostlin je to neúmyslná kontaminace. Účelem hnojení, které může zahrnovat využití odpadu, je zlepšit podmínky pro růst pěstovaných rostlin, a to buď přímým působením na samotné rostliny, nebo působením půdy. Makronutrienty dusík, fosfor a draslík jsou nejdůležitější pro výživu pěstovaných rostlin. Při udržitelném rozvoji zemědělství je tedy třeba brát v úvahu nutriční i znečišťující aspekty.

2.3.7. Využití odpadů

Využití odpadu je možné v případech, kdy je bezpečné a užitečné. Přínos pro půdu nastane, pokud se alespoň jedna funkce půdylepší bez trvalého poškození dalších přírodních funkcí půdy nebo jiných složek životního prostředí. Při používání organických odpadů v zemědělství lze přínosy posoudit z hlediska účinku hnojiv. Využívání odpadu by mělo být bezpečné, pokud jde o živiny a znečišťující látky. Důležitou součástí podnikání v oblasti recyklace a nakládání s odpady v Evropě je materiální využití odpadů s rostoucím tlakem na využívání odpadů v aplikacích souvisejících s půdou.

Půdy by měly být zahrnuty do minerálních odpadů, protože organická hmota (až 30 %), kterou

obsahují, se silně liší od druhu a složení organických odpadů. Proto představují zvláštní případ. Organické odpady se používají v zemědělství, zahrádkářství a krajinářství, přičemž lze rozlišovat mezi opakovanou aplikací, zejména v zemědělství, a jednorázovým použitím, zejména při rekultivaci a terénní úpravě. Odpady z minerálních látek se používají hlavně v terénních úpravách a při rekultivacích a stavebních projektech; menší množství se používá v zemědělství. Výjimkou je půdní materiál, který se používá ve značném množství pro zlepšení funkcí půdy.

Při využívání anorganických odpadů je nejdůležitějším faktorem zatížení znečišťující látkou, protože po mineralizaci organické složky zůstávají téměř úplně na povrchu, což přispívá ke zvýšení potenciálu znečišťujících látek.

V případě minerálních odpadů obvykle nedochází ke ztrátě hmoty po použití v půdě, takže je nutné použít jinou koncepci posuzování znečištění.

Koncentrace znečišťujících látek v odpadech by neměly překročit koncentrace pozadí v místě použití. Jsou-li hodnoty slučitelné, je možné použití, protože nedochází ke zhoršení kvality půdy s ohledem na koncentraci znečišťujících látek. Pro použití minerálních odpadů, které překračují hodnoty pozadí, je třeba provést vyšetření eluátu, která naznačují, zda existují rizika pro jakost podzemní vody.

Použití půdního materiálu v oblasti ornice podléhá přísným požadavkům na vlastnosti půdy. Je to kvůli požadavkům rostlin na kapacitu zadržování vody, provzdušňování, schopnosti rostlin zakořenit, zahřívání a kapacitu ukládání živin. Z tohoto důvodu by půda měla mít podobné složení a vlastnosti jako v místě použití. Horší půdy by neměly být aplikovány na půdy vyšší kvality [21-27].

2.4. Analýza půdy pomocí infračervené spektrometrie

Půda je velmi složité médium, které obsahuje minerály, organickou hmotu, mikroorganismy, vzduch a vodu. Půda je jedním z nejdůležitějších faktorů pro zemědělství a některé půdy jsou považovány za úrodnější než jiné. Úrodnost půdy přímo souvisí s faktory, jako jsou koncentrace živin nebo dostupnost, obsah organické hmoty, kyselost, vlhkost atd. Zajištění úrodnosti půdy je základním požadavkem pro jakoukoli formu udržitelného zemědělství, ale v praxi je velmi obtížné tohoto zdánlivě triviálního cíle dosáhnout nejen kvůli složitosti samotného půdního média, ale také kvůli složitosti interakcí mezi půdou a plodinami a vzduchem. Úrodnost půdy závisí na skutečnosti, že některé procesy vyžadují roky, než budou mít viditelný dopad. Různé nedávné studie ukázaly, že úrodnost půdy klesá v mnoha zemědělských oblastech především kvůli nedostatečným postupům, nedostatečnému hnojení. V takovém případě jsou půdní zásoby vyčerpány. Nebo nadměrné hnojení,

kteřé vede ke znečištění podzemních vod nebo toxické akumulaci chemických látek v půdě. Vyhnout se takovému pod – nebo nad hnojení je hlavním cílem takzvaného konceptu přesného hnojení, jehož cílem je dodat přesně to množství živin potřebných k udržení optimálního růstu plodiny. Jednou z hlavních překážek uplatnění koncepce přesného hnojení nebo obecnější koncepce přesného zemědělství, je heterogenita půdy. I když je tedy technicky možné provést širokou škálu analýz a odvodit index úrodnosti půdy nebo zdravotní index většina požadovaných analýz je časově náročná, což v praxi znemožňuje zmapovat půdní vlastnosti pole s požadovaným prostorovým nebo časovým rozlišením. Potřeba rychlých a levných metod, které by umožnily analýzu velkého počtu vzorků ukázala, že infračervená spektroskopie je dlouho uznávaná jako jedna z nejslibnějších technik analýzy půd. Stejně jako v jiných aplikacích byly počáteční analýzy prováděny především v rozsahu blízké oblasti (NIR), pro kterou byly přístroje snadno dostupné. Byly však zaznamenány úspěchy i ve střední oblasti infračervené spektrometrie. Ačkoli není pochyb o tom, že blízká infračervená spektroskopie může být u některých analýz velmi užitečná, několik srovnávacích studií prokázalo, že v současnosti převažuje testování ve střední infračervené oblasti [28-30].

2.4.1. Půdní živiny a organická hmota

Půdní živiny, jako jsou uhlík, dusík, fosfor, draslík, síra, vápník a mikroelementy, hrají prvotní roli při vývoji zemědělských plodin, a proto je stanovení jejich koncentrací zásadní pro volbu využití půdy v zemědělství. Infračervená spektrometrie se používá na stanovení uhlíku, celkového dusíku, dusičnanů, draslíku, fosforu a organické hmoty pomocí difuzní odrazivosti (DRIFT), zeslabené úplné odrazivosti (ATR) a foto akustické spektroskopie. Uhlík, a zejména organický uhlík, nejčastěji stanovován pomocí metody difuzní odrazivosti DRIFT. Přijatelné výsledky byly rovněž zaznamenány pro odhad celkového dusíku (korelační koeficient $r > 0,80$) buď za použití difuzní odrazivosti DRIFT nebo foto akustické spektroskopie. Dobrých výsledků lze také dosáhnout technikou celkové odrazivosti ATR. Problémy lze zaznamenat pouze u půd s vysokým obsahem vápenatých sloučenin u nichž je stanovení dusičnanů bráněno absorpčním pásmem uhličitanu, který se překrývá s dusičnanovým pásem [31-33].

2.4.2. Stanovení půdní vlhkosti

Voda sama o sobě je nezbytná pro růst rostlin a její přítomnost v půdě ovlivňuje četné vlastnosti, jako je dostupnost kyslíku a živin, mikrobiální aktivita, bobtnání a smršťování jílu nebo stabilita půdy. Vzhledem k tomu, metody tradičně používané k odhadu obsahu vody v půdě jsou časově

náročné, hodně času pro výzkum bylo věnováno vývoji alternativních metod. Zejména, velmi dobré výsledky byly zaznamenány pomocí spektroskopie v blízké infračervené oblasti v laboratorních podmínkách a povzbudivé výsledky byly hlášeny také pro měření v terénu in-situ. Měření ve střední oblasti byla infračervená spektrometrie schopna do jisté míry odhadnout retenci vody s hodnotami korelačního koeficientu r v rozmezí 0,64 až 0,89 [34].

2.4.3. Charakterizace půdy

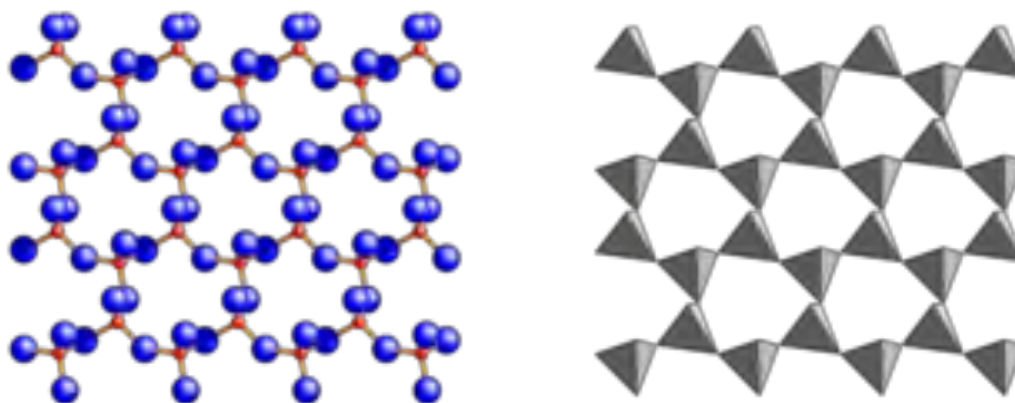
Fyzikální struktura půdy ovlivňuje různé fyzikální, chemické a biologické procesy, jako je například infiltrace vody a retence nebo pronikání kořenů. Z tohoto hlediska je jíl složkou nejčastěji studovanou infračervenou spektroskopií ve střední oblasti. I když některé studie se také pokusily odhadnout obsah písku nebo bahna. U jílu byly hodnoty korelačního koeficientu r již 0,85 nebo vyšší. Dále se ukázalo, že tuto metodu lze použít k rozlišení různých typů jílu. Další důležitou složkou půdy, kterou lze měřit pomocí infračervené spektroskopie ve střední oblasti, je uhličitán. V tomto případě jdou výsledky korelačního koeficientu r až k 0,95. [35]

2.4.4. Analýza půdních minerálů

Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) je všestranný nástroj pro charakterizaci půdních minerálních složek, včetně identifikace minerálů, strukturálního hodnocení a in-situ monitorování pedogenních procesů jako je třeba tvorba minerálů. FTIR spektroskopie doplňuje další analytické techniky, zejména rentgenovou difrakci (XRD) používanou pro identifikaci minerálů. Specifické absorpční pásy jsou dostatečně citlivé k rozlišení typů sdílených vazeb jako Si-O a Al-O, což umožňuje identifikaci a charakterizaci minerálních látek v půdě [36].

2.4.4.1. Fylosilikáty

Fylosilikáty jsou nejčastější třídou půdních minerálů. Tyto minerály, také známé jako vrstvené silikáty, sestávají z hliníku v osmihedrání koordinaci s kyslíkem, který je vázán na jeden (1: 1) nebo dva (2: 1) křemíky. Vysoká citlivost infračervené spektrometrie na tyto typy vazeb, jejich koordinace a další vlastnosti minerální struktury umožňují identifikaci strukturální třídy fylosilikátu v každé strukturální třídě (např. kaolinit), jakož i strukturální podrobnosti a informace o složení těchto minerálů.



Obrázek 3: Struktura fylosilikátů [37]

Základní stavební jednotkou všech fylosilikátů je tetraedr SiO_4 , který se třemi kyslíky propojuje do dvojrozměrných nekonečných sítí. Identifikace fylosilikátů a jejich strukturní charakterizace je založena na absorpci jednotlivých minerálních strukturních jednotek, zejména hydroxylových a silikátových kationtů a mezi-vrstvové a oktaedrální vrstvy. Z hlediska celkové struktury se rozlišují jako planární fylosilikáty, kde sítě tetraedrů jsou v rovině (např. slídy, kaolinit) a neplanární fylosilikáty, ve kterých je periodicitu vrstev narušována nebo jsou vrstvy ohnuté, případně cylindricky stočené (např. antigorit, chrysotil). Obecnou vlastností fylosilikátů je dokonalá štěpnost. Roztažení a ohýbání hydroxylových skupin dochází při $3750\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ a $950\text{--}600\text{ cm}^{-1}$. K roztažení vazeb křemičitanu Si-O dochází při $1200\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ a $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, potenciálně se překrývá s absorpcí oktaedrálního kationtu v posledním uvedeném rozsahu. Naproti tomu mezi-vrstvové kationty produkují absorpční pásy mimo rozsah infračerveného záření, ve vzdáleném IR ($150\text{--}70\text{ cm}^{-1}$).

Ve strukturách skutečných minerálů existuje velké množství izomorfních záměn a poruch v periodicitě, takže za dioktaedrickou síť je pokládána taková, kde na tři oktaedrické pozice připadá průměrně více než 2,5 kationtu a trioktaedrická je taková, kde je tento počet menší než 2,5 kationtu.

Ve strukturách fylosilikátů se jednotlivé typy sítí mohou propojovat různými způsoby. Dvě tetraedrické sítě se propojují vrstvami bazálních kyslíků prostřednictvím slabých Van der Waalových mezi-molekulových sil nebo prostřednictvím mezivrstevního kationtu. Tetraedrická síť se propojuje přes apikální kyslíky s kyslíky oktaedrické vrstvy, nebo se mohou propojovat bazální kyslíky tetraedrické sítě s hydroxylovými skupinami sítě oktaedrické prostřednictvím vodíkových vazeb.

Způsob propojení kyslíků tetraedrické sítě se sítí oktaedrickou je důležitý z hlediska další klasifikace fylosilikátů. Vznikají dva typy vrstev, vrstvy 1:1, kde se propojuje jedna tetraedrická

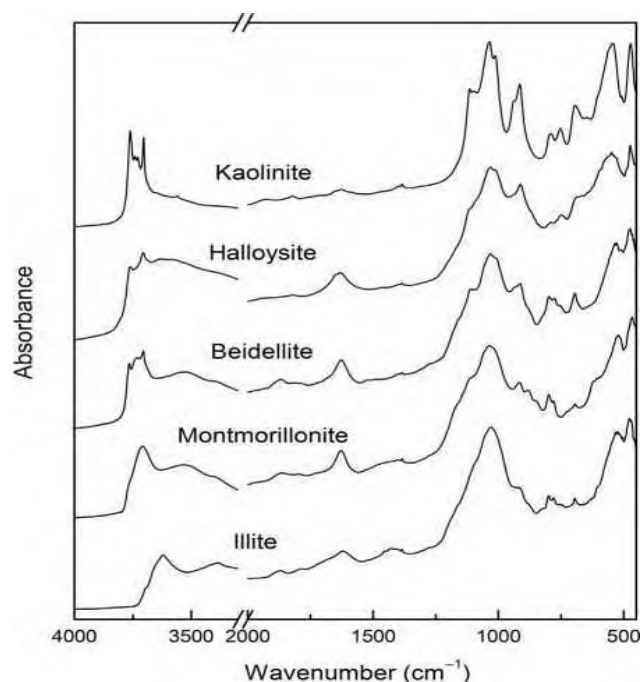
s jednou oktaedrickou. Tetraedrická a oktaedrická síť mají jednu společnou rovinu kyslíkových atomů. Vrstvy 2:1 jsou spojením jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí. Tetraedrické sítě mají opačnou polaritu, tedy připojují se každá z jedné strany svými apikálními kyslíky k síti oktaedrické.

Dvouvrstvé silikáty 2: 1 obsahují jednu OH skupinu v oblasti 3700-3620 cm^{-1} , zatímco jednovrstvé silikáty 1: 1 jsou takové, kde se propojuje jedna tetraedrická s jednou oktaedrickou sítí a vykazují v této oblasti přítomnost dvou nebo více OH skupin. Pro silikáty 1: 1 je specifická absorpce při 3630-3620 cm^{-1} vnitřní OH skupiny mezi tetrahedrální a oktaedrální vrstvou vykazují absorpenci při 3700 cm^{-1} . Odráží vnitřní H-vazbu mezi oktaedrální povrchovou vrstvou OH a O z podkladové tetrahedrální vrstvy. Ve vrstvách silikátů 2: 1 narušuje izomorfní substituce krystalický řád, způsobuje, že jediný pás při 3700 cm^{-1} je široký a jeho přesná vlnová délka se bude měnit v závislosti na kationtu (kationtech), ke kterým je vázána tetraedrická vrstva OH.

Pro identifikaci třídy silikátů a jejich vrstev je užitečná oblast Si-O a OH ohyb. Silikáty vrstvy 1: 1 vyjadřují triumvirát absorpce Si-O při 1120-950 cm^{-1} , zatímco silikáty vrstvy 2: 1 vykazují jediný široký pík absorpce při 1030-1010 cm^{-1} . Kromě toho se pásy Si-O vyskytují při vyšších vlnových délkách pro trioktaedrální minerály (1030 až 1020 cm^{-1}). Absorpční pásy OH v di – a trioktaedrických silikátových vrstvách 1: 1 se vyskytují při 950-800 cm^{-1} , respektive 700-600 cm^{-1} . U silikátů s vrstvou 2: 1 se absorpce OH ohybu vyskytují v rozmezí 950-915 cm^{-1} a mohou odrážet složení oktaedráního kationtu, jako je MgAlOH při 840 cm^{-1} v montmorillonitu.

Základem struktury fylosilikátů je tedy dvojrozměrně periodická síť tetraedrů SiO_4 , které jsou vzájemně propojeny třemi vrcholy a čtvrtý směřuje kolmo nad rovinu sítě. V ideálním případě má tato síť hexagonální symetrii. Základní obrazec tvoří jednotku $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$. Do tetraedrických pozic se mohou navazovat i atomy hliníku, které mohou obsadit maximálně 1/2 tetraedrů. V takovém případě se tetraedrická síť deformuje a její symetrie je nižší než hexagonální.

Nedílnou součástí struktury fylosilikátů jsou sítě oktaedrů, které spolu sdílejí nejen vrcholy, ale i polovinu hran. Oktaedry jsou seskládány plochou oktaedru kolmo, tři anionty kyslíku (nebo hydroxyly) tvoří spodní vrstvu a tři anionty tvoří horní vrstvu a mezi vrstvami jsou uloženy oktaedrické kationty, nejčastěji Al, Fe a Mg. Podle obsazení strukturních pozic v oktaedrické síti rozlišujeme trioktaedrické sítě, které jsou obsazovány dvojmocnými kationty (nejčastěji Mg a Fe) tak, že všechny oktaedrické pozice jsou obsazeny. A dále existují také dioktaedrické sítě, které jsou obsazovány trojmocnými kationty (nejčastěji Al a Fe^{+3}) tak, že dvě ze tří oktaedrických pozic jsou obsazeny a třetí je volný [36-41].



Obrázek 4: Spektrum naměřené metodou DRIFT 1: 1 (kaolinit, halloysit) a 2: 1 (beidellit, montmorillonit a ilite) vrstva křemičitanu zředěné v 5 % KBr [36]

2.4.4.2. Allofan a imogolit

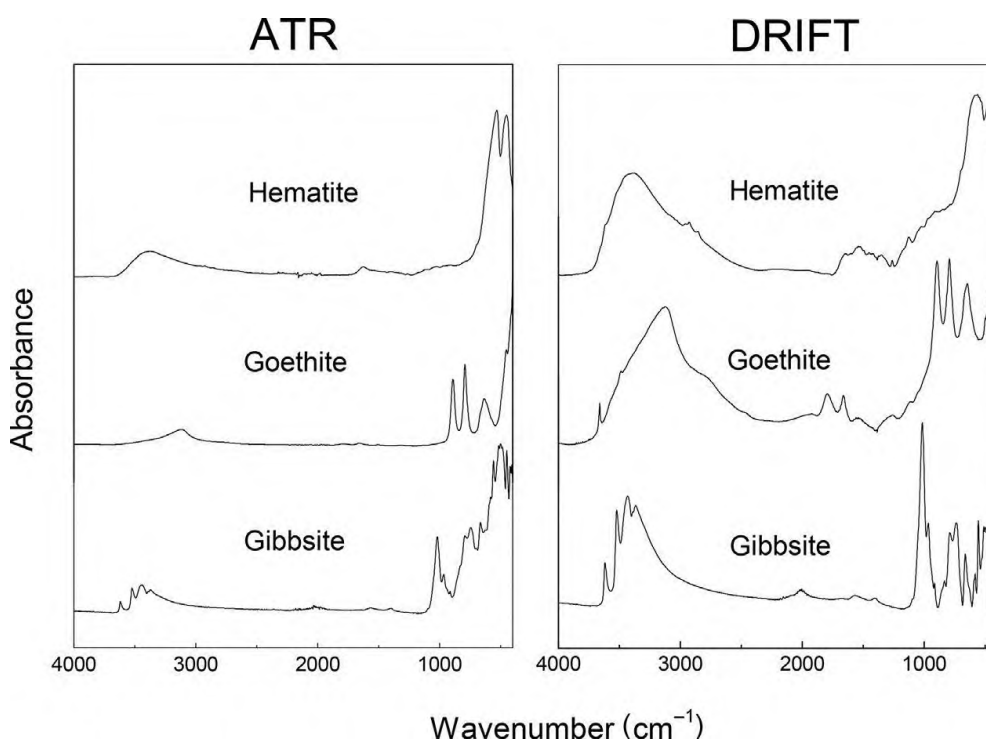
Allofan a imogolit jsou hydratované aluminosilikátové minerály, které vykazují krystalinitu krátkého rozsahu. Tyto minerály mohou silně ovlivnit chemické procesy v půdě díky jejich vysoké ploše a reaktivitě a jsou běžně obsaženy v mnoha oblastech. K rozlišení mezi alofanem a imogolitem v půdě lze použít metodu infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR), a to pomocí identifikace O-H vazeb (při vlnové délce 3800 - 2800 cm^{-1}) deformaci (při vlnové délce 1700-1550 cm^{-1}) natahování vazeb Si-O (při vlnové délce 1200-800 cm^{-1}) a ohýbání vazeb Si-O při 348 cm^{-1} metodu infračervené spektrometrie lze použít také k semi-kvantifikaci těchto minerálů [36-43].

2.4.4.3. Oxidy kovů a hydroxidy

Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR), umožňuje identifikaci a charakterizaci oxidů kovů, což je minerální složka běžná v půdách, která zahrnuje oxidy, hydroxidy a oxy-hydroxidy kovů, jako je železo, hliník a mangan. Metoda FTIR spektroskopie může být použita pro charakterizaci a studium krystalických i nekrystalických oxidů kovů, čímž poskytuje výraznou výhodu oproti rentgenové krystalografii (XRD), která je primárně omezena na krystalické vzorky.

Absorpční pásy v infračerveném spektru mohou být použity k identifikaci a stanovení typu, struktury a vlastností oxidu kovu. Například Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ je nejběžnější složkou v půdách, a vykazuje řadu specifických pásů a pásmových frekvencí odrážejících stupeň krystalinity. Jeho struktura složena z vrstev oktaedrů $\text{Al}(\text{OH})_6$. Tyto oktaedry jsou ve vrstvách spojovány společnými hranami. Aby vrstva byla elektricky neutrální, je každá třetí pozice Al volná (obsazeny jsou pouze 2/3 oktaedrických pozic). Jednotlivé vrstvy jsou ve struktuře vázány velmi slabými mezi-molekulovými silami.

Goethit a hematit jsou dva další běžné oxidy železa nalezené v půdě. Goethit je modifikace $\text{FeO}(\text{OH})$, která obsahuje navíc absorbovanou vodu nebo nečistoty jiných minerálů. Spolu s lepidokrokitem je jednou z hlavních složek limonitu, běžně vzniká přeměnou pyritu a sideritu. Hematit Fe_2O_3 mívá zpravidla příměsi titanu, manganu a často obsahuje inkluze SiO_2 . Oxidy kovů jsou obecně klíčovými ukazateli pedogenních procesů, jako je počasí, a silně ovlivňují barvu půdy a retenci iontů, SOM a antropogenních sloučenin. Metoda infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR), se ukázala jako klíčový nástroj pro identifikaci a charakterizaci těchto druhů minerálů, zejména pro nekystalické formy, které nejsou snadno charakterizovány jinými metodami.



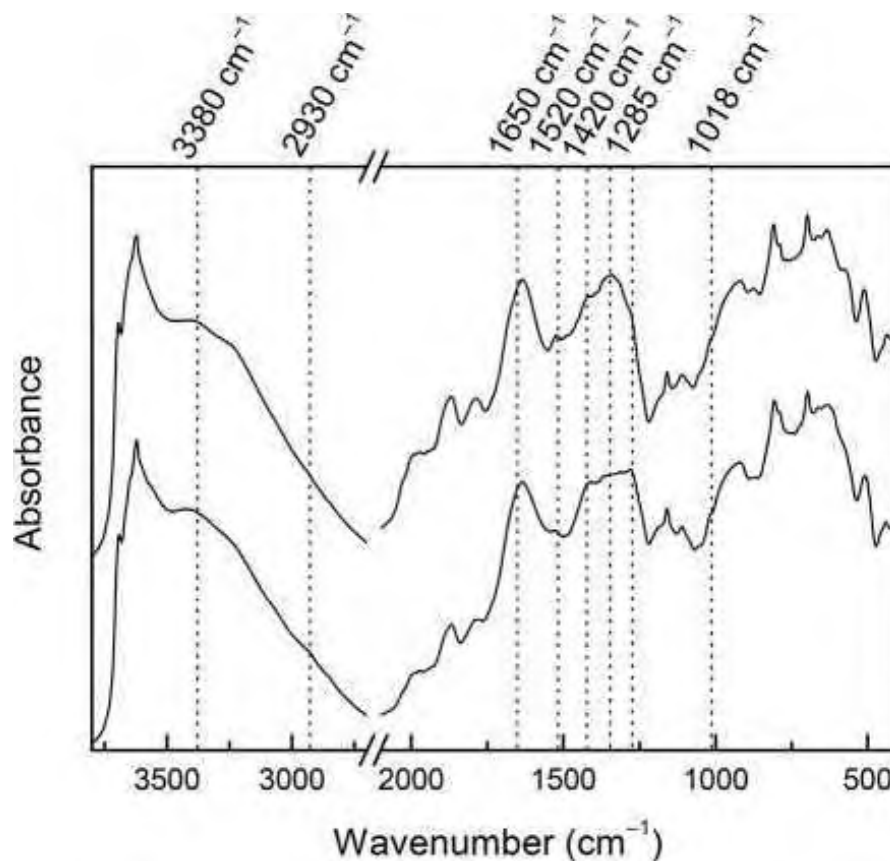
Obrázek 5: Porovnání spekter oxidů kovů získaných metodami ATR a DRIFT. [36]

Absorbance oxidů a hydroxidů lze použít k identifikaci typu oxidu nebo polymorfu železa a ke stanovení krystalinity a substituce kationtu. Rozdíly v koordinaci železa s kyslíkem mají za následek specifické absorbance oxidů a hydroxidů při 3400-3000 cm^{-1} , 900–700 cm^{-1} a <700 cm^{-1} . Absorpční pásy OH skupin odrážejí stupeň substituce kationtu. Například zvyšující se substituce hliníku v goethitu se projevuje zvýšením vlnové délky a rozšíření pásma pro OH skupinu při 3153 cm^{-1} a deformace OH v rovině a mimo rovinu při 839 cm^{-1} a 894 cm^{-1} může také odrážet klesající krystalinitu [36,44].

2.4.4.4. Organická hmota v půdě (SOM)

Metoda infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) je velmi používaná pro charakterizaci organických látek (OM) ve vzorcích půdy. Funkční skupiny v OM mají specifické dipólové momenty, a proto absorbují v infračervené oblasti. Přítomnost funkčních skupin kyslíku, dusíku a síry poskytuje celkové organické hmotě (SOM) vysokou chemickou reaktivitu a řada funkčních skupin ukazuje na větší strukturální jednotky, jako jsou proteiny a polysacharidy související s výživovými funkcemi a stabilizace SOM. Hlavní stavební jednotkou je karboxylová skupina, která způsobuje a ovlivňuje řadu vlastností SOM. Karboxylová skupina je velmi citlivá na místní strukturální prostředí a je dobře měřitelná infračervenou spektrometrií s Fourierovou transformací.

Měření složek půdy pomocí infračervené spektrometrie vyžaduje kompromisy a čelí omezením specifickým pro typ vzorku. Na rozdíl od jednotlivých sloučenin nebo jednoduchých známých směsí je SOM složitá a heterogenní směs funkčních skupin, což vyžaduje právě metodu infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací specifickou pro půdu. Hlavní omezení infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací pro analýzu SOM vyplývá z minerální dominance a absorbance. Je důležité poznamenat, že jiné analytické metody stanovení organické hmoty v půdě mají svá vlastní omezení, z nichž mnohé pocházejí také z minerální složky vzorků půdy, včetně nukleární magnetické rezonance (NMR) a pyrolytické hmotnostní spektrometrie.



Obrázek 6: Spektrum dvou povrchových půd stejné mineralogie, které obsahují nízký a vysoký obsah SOM bez ředění KBr. Uvádí se absorpční pásy odpovídající organickým funkčním skupinám, včetně amidů a alkoholů (3380 cm^{-1}), alifatického C ($2930, 1420\text{ cm}^{-1}$), aromatického C ($1650, 1520\text{ cm}^{-1}$), fenolů nebo karboxylových kyselin (1280 cm^{-1}) a polysacharidů (1018 cm^{-1}). Proměnlivé překrývání minerálních absorbcí s těmito pásy vyvolává kvantifikaci organických funkčních skupin. [36]

Ve většině zemědělských půd tvoří organická hmota malou část půdy (často méně než 5 hmotnostních %), zbytek tvoří minerály, převážně písek a jíly. Relativně nízký obsah organické hmoty v půdě se vyskytuje současně s dominancí a překrýváním minerálních absorbcí, zejména pásů Si-O a náročnými přiřazením minerálních a organických funkčních skupin.

Tyto problémy lze řešit třemi experimentálními přístupy:

- a) Analýzou celých vzorků půdy s omezenou absorbcí a interpretací SOM
- b) Analýzou půdních frakcí nebo extraktů obohacených o OM
- c) Výpočtem spektra odečtením nebo rozdílu, ve kterém je spektrum SOM získáno nepřímo odečtením vzorků, které byly podrobeny odstranění SOM (např. spalování, oxidace).

Na rozdíl od analýzy půdních frakcí nebo extraktů zahrnuje analýza metodou difuzní infračervené spektrometrie DRIFT minimální až žádnou přípravu vzorků celé půdy a můžeme tedy hodnotit kvantitu celkové organické hmoty v půdě. Kontrolu minerálních absorbcí porovnáním pásů

ve stejném půdním spektru lze použít ke zvýraznění rozdílů absorpance připisovaných SOM. Specifické poměry organických pásů v celých půdních spektrech mohou být úspěšně použity k charakterizaci SOM nebo jeho vlivu na vlastnosti půdy. Například poměr intenzity pásu nebo plochy pro alifatické natahování vazeb C-H při 3000-2800 cm^{-1} . Vzhledem k natahování vazeb karbonylu C = O při 1740-1600 cm^{-1} může analýza SOM poskytnout hodnotu míry hydrofobicity půdy, která odpovídá smáčivosti půdy. Poměr alifatického natahování C-H při 3000–2800 cm^{-1} vzhledem k aromatickému natahování C = C anebo C = O natahování při 1660–1580 cm^{-1} může být použit jako index zvlhčování SOM. Avšak smysluplná kvantifikace SOM je obecně zpochybněna nízkou intenzitou absorpance organických funkčních skupin vzhledem k dominantní absorpci minerálních složek, zejména Si-O, při 1100-950 cm^{-1} . K významnému překrývání organických a minerálních absorpcí může dojít v rozmezí 1400-800 cm^{-1} , což ztěžuje jednoznačná přiřazení.

Frakce celkové organické hmoty v půdě (chemické a fyzikální) a extrakty jsou obecně obohaceny ve srovnání s půdou, ze které jsou získány, což vede k větší detekci organických látek. Zatímco metoda omezuje analýzu na část celkového SOM, infračervená spektrometrie FTIR analýza frakcí nebo extraktů je užitečná pro studium koncepčního modelu celkového SOM složeného z menších skupin definovaných frakcionací a extrakcí.

Zejména metody infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací nabízí odchylky a extrakce v molekulárním měřítku, rozšiřující užitečnost nad hodnoty hmotnostní bilance a potenciálně zvyšující citlivost těchto měření na faktory prostředí ovlivňující SOM, jako je využití půdy a podnebí. Mezi běžné chemické metody analýzy patří měření velikosti částic, stanovení rozpuštěné organické hmoty nebo organická hmota extrahovatelná vodou, organická hmota extrahovatelná pyrofosfátem a organická hmota extrahovatelná NaOH (huminové látky). Pro analýzu pomocí infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací a difuzní infračervené spektrometrie musí být extrakty lyofilizovány, aby se minimalizovala interference s vodou.

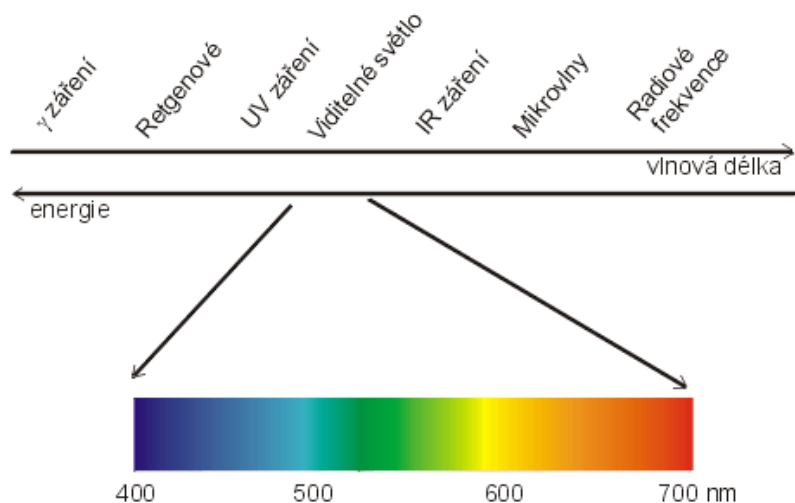
Fyzikální frakce půdy se získávají gravimetrickými metodami a jsou dobře zavedenými technikami používanými ve vědě o půdě k získání přehledu o obsahu SOM. Analýza pomocí infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací fyzikálních frakcí silně doplňuje přístupy hmotnostní bilance k organo-minerálním interakcím, které často nejsou detekovatelné v půdách obecně. Takové frakce, zejména agregáty, jsou dobře vhodné analyzovat metodou infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací z důvodů, které jsou praktické (tj. žádná další příprava vzorku, obohacená o OM) a teoretické (mechanismy stabilizace SOM implikují rozdíly ve složení detekovatelné pomocí infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací).

Nepřímou strategií pro zlepšení detekce organické hmoty ve vzorcích půdy je zvýšení absorpčních pásů matematickým odstraněním rušivých minerálních absorbcí (tj. spektrální odečtení). Pozadí nebo odečtené spektrum se nejlépe získá zpracováním vzorku za účelem odstranění SOM (např. popelem a oxidací). V modelových půdních systémech lze použít čistý minerální standard. Změna minerální nebo organické složky během přípravy za účelem získání vzorků pozadí může vést k artefaktům v následném odečtení, které ohrožuje užitečnost odečtených spekter. To, zda tyto artefakty představují výzvu k interpretaci, závisí na experimentálních cílech a porozumění konkrétním artefaktům, včetně toho, jak a kde se ve spektru projevují artefakty. Například, zpopelnění půdy k odstranění SOM může změnit absorpci minerálů pomocí fylosilikátové dehydratace, kolapsu a dehydroxylace. Analýzy půdy, ve kterých je cílem diskriminace mezi půdami, spíše než charakterizace složení SOM, artefakty minerálního specifického spalování v odečtených spektrech mohou ve skutečnosti zlepšit citlivost spektrálních metod při analýze půdy v oblasti otisků prstů.

Monitorování pásů absorpce minerálů citlivých na tepelnou změnu napříč zpracováním popela je empirickým přístupem, který zabraňuje nebo odpovídá za odečty artefaktů. V současné době jsou zkoumány alternativní metody pro odstranění SOM s minimálním kolaterálním poškozením minerálů a následně nevýznamnými, spektroskopicky minimálními nebo dobře definovanými artefakty v subtrakčních spektrech, zejména chemickou oxidací (např. peroxid vodíku, chlornan sodný). Kyselina fluorovodíková (HF) může být také použita k demineralizaci půd a je běžnou složkou při předúpravě pro jiné analýzy, jako je nukleární magnetická rezonance. Odstranění SOM a změna složení během eliminace HF však může ohrozit přesnost strukturních charakterizací, včetně metod infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací [36, 45-48].

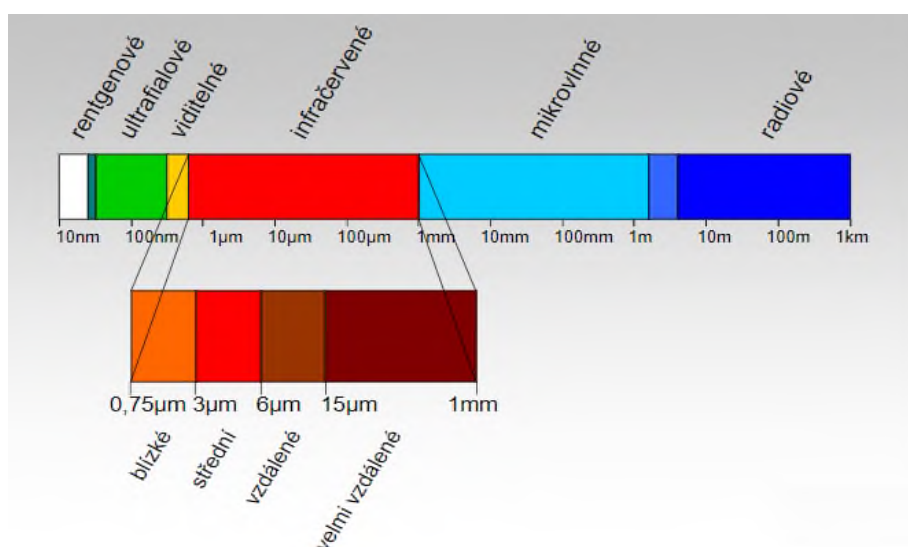
2.5. Infračervená spektroskopie

Infračervená (IR) spektroskopie je založena na interakci molekul s elektromagnetickou energií v infračervené spektrální oblasti, která je v rozmezí vlnových délek 0,8 až 1 000 μ m. Tento infračervený rozsah je obvykle rozdělen do čtyř oblastí, označených blízké, střední, tepelné a vzdálené infračervené záření. Zvláštností středního infračerveného rozsahu je to, že zahrnuje tzv. Základní vibrace molekul. Když molekula absorbuje infračervené záření při frekvencích odpovídajících jeho vlastním molekulárním vibracím, má za následek zvýšení amplitudy vibrací při těchto frekvencích.



Obrázek 7: Elektromagnetické spektrum [3W]

Protože každá frekvence odpovídá danému množství energie a specifickému molekulárnímu pohybu (např. protahování, ohýbání nebo smršťování chemických vazeb), střední infračervené spektrum může odhalit druh molekulárních pohybů a vazeb (funkčních skupin), které jsou přítomny v molekule, a proto může sloužit jako jedinečný otisk prstu konkrétní sloučeniny. Většina funkčních skupin má navíc charakteristických absorpčních pásů, které se příliš nemění při přechodu z jedné sloučeniny na druhou. Pro srovnání v blízkém infračerveném pásmu dominují podtóny a kombinace těchto základních vibrací, což ztěžuje interpretaci spektra blízké infračervené oblasti [36,49,50].

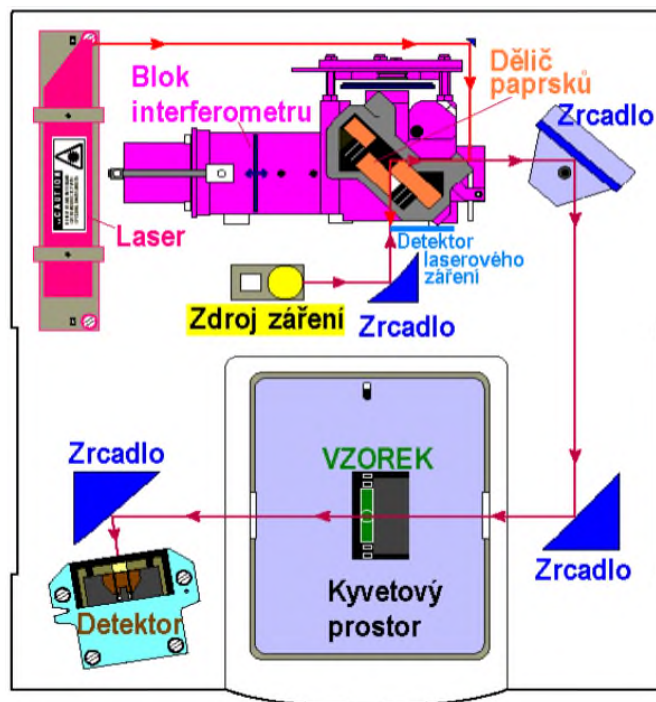


Obrázek 8: Elektromagnetické spektrum [4W]

V dnešní době je Fourierova transformační infračervená spektrometrie (FTIR) preferovanou metodou pro střední infračervenou oblast, protože poskytuje kvantitativní informace rychlým a přesným způsobem. Typický FTIR spektrometr získává infračervené spektrum shromažďováním interferogramu vzorkového signálu, který obsahuje všechny infračervené frekvence, aplikuje Fourierovu transformaci na digitalizovaný signál a vydává spektrum. Takový FTIR spektrometr se spoléhá na interferometr, který se rozdělí na paprsek záření na dva paprsky, které jsou rekombinovány po zavedení rozdílu dráhy. Nejběžnějším interferometrem je tzv. Michelsonův interferometr, který se skládá z děliče paprsků umístěného mezi dvěma kolmými zrcadly, z nichž jedno se může pohybovat podél osy kolmé k jeho rovině. V děliči paprsků je paprsek záření z infračerveného zdroje částečně odražen do pevného zrcadla a částečně přenesen do pohyblivého zrcadla. Pohyblivé zrcadlo se pohybuje vysoce kontrolovaným způsobem, aby se vytvořil rozdíl v dráze mezi dvěma paprsky. Poté, co se paprsky vrátí do rozdělovače paprsků, interferují a jsou opět částečně přeneseny a částečně odrazeny do detektoru.

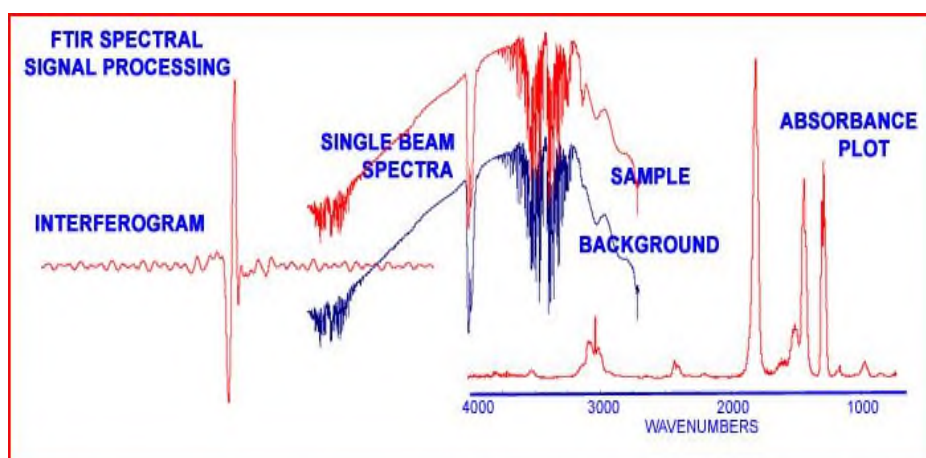
Vlivem rušení závisí intenzita každého paprsku procházejícího do detektoru na rozdílu délky dráhy mezi dvěma paprsky. Oba paprsky mohou podléhat konstruktivnímu rušení, destruktivnímu rušení nebo kombinaci obou, v závislosti na rozdílu délky dráhy. Konstruktivní rušení, které poskytuje maximální signál detektoru, nastává, když je rozdíl optické dráhy celočíselným násobkem vlnové délky. Variace v energii, která dosáhne detektoru jako funkce rozdílu v dráze, vede k interferogramu, který je integrálem všech interferenčních obrazců vytvářených každou vlnovou délkou. Zjištěný interferogram nelze interpretovat přímo, ale musí být „dekódován“ pomocí známé Fourierovy transformace. Fourierova transformace je obvykle považována za rozklad signálu na jeho složky frekvence a jejich amplitudy. Fourierova transformace je integrální transformace, která re-exprimuje funkci z hlediska sinusových základních funkcí, tj. jako součet nebo integrál sinusových funkcí násobených některými koeficienty („amplitudami“).

Obecnou myšlenkou je, že násobení vstupní vlnové křivky neznámé amplitudy a frekvence (interferogramové signály) známou referenční frekvencí amplitudy jednoty (analytická vlna) nám může poskytnout neznámou amplitudu a původní frekvenci. Použitím frekvenčně nastavitelné analytické vlny tedy může být každý digitalizovaný bod interferogramu transformován z časové (nebo optické retardační) domény do frekvenční domény, což vede k infračervenému spektru. Je-li tedy jediný interferogram transformován Fourierovou transformací, generuje se takzvané jedno paprskové spektrum, což je hrubá odezva detektoru proti vlnové délce. Aby se vytvořilo absorpční spektrum vzorku, musí být spektrum jednoduchého paprsku vzorku normalizováno proti spektru pozadí odebranému bez vzorku v dráze paprsku.



Obrázek 12: FTIR spektrometr [7W]

Měření na základě přímé propustnosti je nejstarší a nejjednodušší používanou spektroskopickou technikou, která je založena na absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem. Je zřejmé, že tato technika je použitelná pouze pro vzorky, které neabsorbují veškerou přicházející infračervenou energii a jsou dostatečně průhledné v tomto spektrálním rozsahu. Pro vysoce absorpční vzorky, jako jsou půdy, je nutné připravit peletu, kdy se zalepí vzorek půdy do průhledné matrice, obvykle KBr. Příprava pelet zahrnuje rozemletí 2-3 mg půdy s přibližně 1 g KBr pomocí tloučku a pomocí hydraulického lisu a matrice pro vytvoření tenkého infračerveného transparentního disku.



Obrázek 13: Zpracování signálu FTIR [8W]

Hlavní výhodou této techniky je to, že poskytuje velmi jasné signály a informace bohaté na informace. Jeho hlavní nevýhody jsou zdlouhavá příprava potřebná k přípravě pelet a skutečnost, že je obtížné získat kvantitativní výsledky. Protože se pro přípravu každé pelety použije pouze několik mg půdy, nemusí výsledné spektrum představovat reprezentativní měření pro celou půdu. Z těchto důvodů se měření propustnosti v analýze půdy používá jen zřídka a preferují se metody odrazivosti a foto akustiky.

Infračervená spektroskopie Fourierovy transformace (FTIR) je jedinečným nástrojem pro studium minerálních a organických složek vzorků půdy. Infračervená spektroskopie Fourierovy transformace nabízí citlivou charakterizaci minerálů a organických látek v půdě (SOM) a mechanistické a kinetické aspekty interakcí minerálů a SOM, které jsou základem biogeochemických procesů. Molekulární rozlišení minerálních a organických funkčních skupin poskytované FTIR významně přispělo k pochopení struktur minerálů a SOM a sorpci iontů a organických molekul na minerální povrchy. Díky univerzálnosti infračervené spektroskopie Fourierovy transformace je základním nástrojem navzdory výzvám při získávání a interpretaci půdních spekter, která pramení z chemické heterogenity.

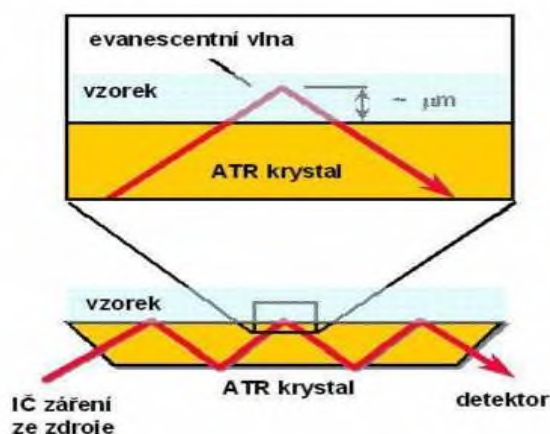
2.5.1. Spektroskopie zeslabené úplné odrazivosti ATR

V metodě Attenuated Total Reflectance (ATR) se infračervené záření šíří krystalem s vysokým indexem lomu, který je ve styku se vzorkem. Zrcátka se používají k nasměrování infračerveného paprsku směrem ke krystalu v úhlu, který překračuje kritický úhel pro vnitřní odraz, takže záření podléhá v krystalu více odrazům.

Tento kritický úhel θ_c závisí na indexech lomu vzorku a krystalu ATR podle:

$$\theta_c = \sin^{-1} \frac{n^2}{n^1}$$

, kde n^1 a n^2 jsou indexy lomu krystalu a vzorku. Kvůli kvantovým mechanickým vlastnostem světla, elektromagnetické pole přesahuje.



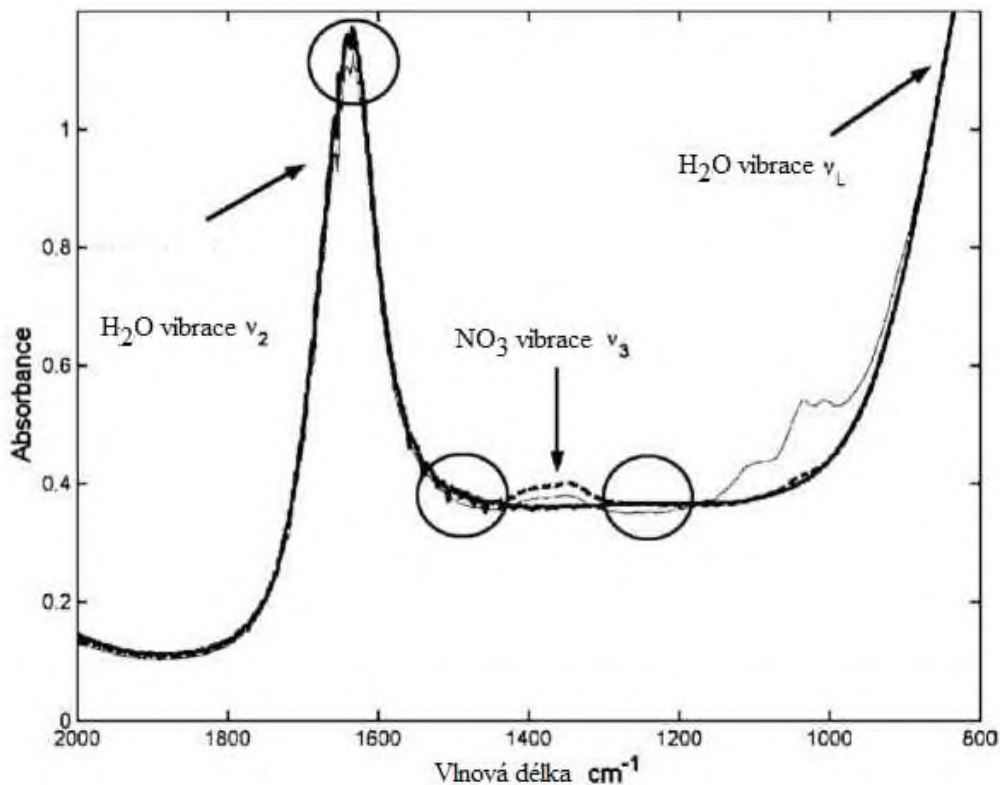
Obrázek 9: Attenuated Total Reflectance (ATR) [5W]

Základem je křišťálový povrch na krátkou vzdálenost známý jako evanescentní pole. Když je vzorek aplikován přímo na povrch krystalu ATR, je tímto vzorkem absorbováno některé infračervené záření (tj. Evanescentní vlna), takže lze získat absorpční spektrum vzorku. Evanescentní vlna exponenciálně klesá se vzdáleností od povrchu krystalu. Hloubka pronikání evanescentní vlny je definována jako vzdálenost od rozhraní krystal-vzorek, při které se intenzita evanescentní vlny snižuje na 37 % své původní hodnoty. Hloubku průniku a celkový počet odrazů podél krystalu lze regulovat do určité míry buď změnou úhlu dopadu záření, nebo výběrem materiálu krystalu.

První použití zeslabené úplné odrazivosti (ATR) pro analýzu půdy bylo popsáno v roce 2001, kdy se autor pokusil stanovit koncentraci dusičnanů pomocí ATR spektra vzorků suché půdy. Tato studie prokázala obtížnost získání dostatečného kontaktu mezi půdou a krystalem ATR, ale také ukázala, jak lze výsledky výrazně zlepšit použitím půdní pasty nebo suspenze. Taková technika byla dále vyvinuta p. Shavivem v roce 2003, p. Linkerem a kolegy v roce 2004 a 2005 a p. Borensteinem a kolegy v roce 2006, kteří použili vzorky skládající se z půdních past nasycených vodou. Protože dusičnany jsou vysoce rozpustné ve vodě a nejsou fixovány v půdní matici, je veškerý dusičnan přítomen v kapalně fázi půdní pasty, což má několik výhod.

Za prvé, protože obsah vlhkosti pasty je menší než 1 g [H₂O] / g [půda], koncentrace dusičnanů v kapalně fázi je vyšší než v suché půdě. Za druhé, mnohem lepší kontakt, než by bylo možné získat mezi krystalem ATR a suchou půdou se získá mezi krystalem ATR a kapalnou fází. A nakonec původní vlhkost vzorku půdy nemá žádný vliv na měření. Voda však vykazuje velmi silné absorpční pásy ve střední oblasti infračerveného záření, které mohou narušovat nebo skrývat požadované pásy. To je znázorněno na Obrázku 10, který ukazuje spektra deionizované vody, deionizované vody s 1

000 mg / kg [voda] dusičnanu a pasty z písčité půdy s 870 mg / kg [voda] dusičnan. Lze pozorovat zkreslení a posun spektra, zejména v oblastech označených kruhy. Velikost těchto změn je srovnatelná s velikostí nitrátového signálu a způsobila by významné nepřesnosti, pokud by byl proveden přímý odhad dusičnanů. Proto přesný postup odčítání vody, je postup vyvinutý p. Linkerem v letech 2004 a 2005, by měl být aplikován na spektra před kvantitativní analýzou [28,50-52].

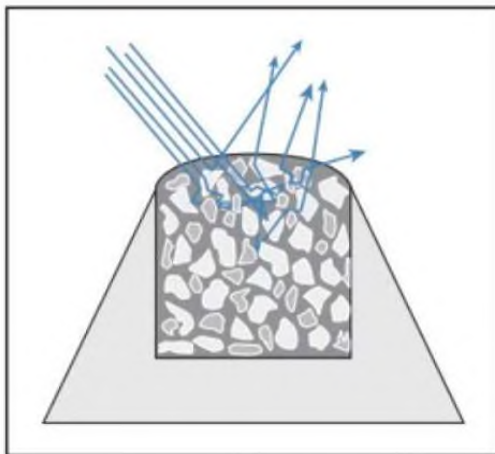


Obrázek 10: Spektra deionizované vody a deionizované vody s přidavkem dusičnanu [28]

2.5.2. Difuzní infračervená Fourierova transformační spektroskopie DRIFT

Difuzní infračervená Fourierova transformační spektroskopie (DRIFTS) je technika, která shromažďuje a analyzuje rozptýlenou infračervenou energii. Používá se pro měření jemných částic a prášků, jakož i drsného povrchu (např. Interakce povrchově aktivní látky s vnitřní částicí, adsorpce molekul na povrchu částic). Vzorování je rychlé a snadné, protože je zapotřebí jen malá nebo žádná příprava vzorku. Když infračervený paprsek vstupuje do vzorku, může být buď odražen od povrchu částice, nebo může být přenášen částicí. Infračervená energie odrážející se z povrchu se obvykle ztrácí. Infračervený paprsek, který prochází částicí, může buď odrážet další částici, nebo může být přenášen další částicí. Tato událost odrážející přenos se může ve vzorku vyskytnout mnohokrát, což

zvyšuje průchodnost. Nakonec je taková rozptýlená infračervená energie shromažďována sférickým zrcadlem, které je zaostřeno na detektor. Zjištěné infračervené světlo je částečně absorbováno částicemi vzorku, čímž se získají informace o vzorku.



Obrázek 11: Infračervený paprsek interagující se vzorkem metoda DRIFT [6W]

Existuje několik různých postupů pro měření difuzní infračervené spektrometrie DRIFT. Práškový vzorek nebo směs prášku a KBr se přímo měří za použití zaostřovacího zrcadla k zaostření paprsku na povrch vzorku a shromažďování infračervené energie. Nebo se povrch vzorku poškrábe kouskem brusného papíru (SiC) a poté změří částice ulpívající na papíru. Pro měření kapalných vzorků se použije substrát. Pokud jsou koloidy nebo prášky rozpuštěny nebo suspendovány v těkavém rozpouštědle, můžete umístit několik kapek roztoku na substrát a poté rozpouštědlo odpařit a následně analyzovat zbývající částice na substrátu.

Je dobře známo, že velikost částic je klíčovou proměnnou. Velká částice bude mít za následek rozptyl energie, což povede k posunu základní linie spektra a rozšíření infračervených pásem. Efektivita se při měření metodou difuzní infračervené difuzní spektrometrie DRIFT zhoršuje, protože infračervené světlo ve vzorku putuje po dlouhou dobu a optika shromažďuje velkou část zkreslené energie. Je důležité rozemlít částice vzorku na 5 mikronů nebo méně.

Technika propouštěcí spektroskopie má dvě hlavní nevýhody kromě časově náročné přípravy vzorku. A to zprvė možná reakce vzorku s halogenidovou maticí a za druhé rozptyl, anebo celková absorpce vzorků s vysokou koncentrací a přítomností velkých částic vzhledem k infračerveným vlnovým délkám. Aby se tato omezení obešla, bylo zavedeno použití difúzní odraznosti (DRIFT) pro půdní analýzy. Difuzní infračervená spektrometrie DRIFT ve střední infračervené oblasti lze použít ke kvantifikaci různých složek půdy. Od jisté doby bylo použití mid-IR DRIFT zkoumáno v mnoha studiích o půdě a pravděpodobně se jedná o spektroskopickou metodu mid-IR, která se v současnosti

nejčastěji používá pro analýzu půdy. Difuzní infračervená spektrometrie DRIFT se týká hlavně záření vycházejícího z nezrcadlového nebo matného povrchu po absorpci, lomu, odrazu a rozptylu v sypkém materiálu. Spektra difuzní infračervené spektrometrie DRIFT podléhají nelineárnímu měřítku intenzity, která snižuje intenzitu silně absorbujících pruhů ve srovnání se slabšími pruhy. Tím pádem, pásy s nízkou intenzitou se zdají být lépe viditelné ve spektrech DRIFT. Spekulární složka se stává stále významnější při vysokých koncentracích vzorku a pro velké částice a výskyt silného zrcadlového odrazu vysvětluje například to, proč přítomnost anorganického uhlíku narušuje vývoj kalibrací půdního organického uhlíku. Aby se předešlo takovým nelinearitám a spektrálním zkreslením, bylo již dlouho doporučováno použití vzorků zředěných KBr. Použití vzorků zředěných KBr však zvyšuje dobu přípravy vzorku a může způsobit interference v důsledku výměny iontů mezi vzorkem a KBr maticí nebo adsorpcí vody na KBr. Bylo ukázáno, že kvantitativní analýzu lze také provést na středních infračervených spektrech čistých (neředěných) vzorků půdy. Tato zjištění byla dále podpořena srovnávací studií, která porovnává výsledky získané použitím čistých vzorků a vzorků zředěných KBr se závěrem, že ředění KBr nezlepšuje přesnost měření [28,50-55].

3. CÍL PRÁCE

Cílem diplomové práce, která se zabývá analýzou půd pomocí infračervené spektroskopie Fourierovy transformace se zaměřením na metody difuzní odrazivosti (DRIFT) a zeslabené úplné odrazivosti (ATR)

- 1) Literární rešerše zaměřená na využití infračervené spektroskopie Fourierovy transformace v oblasti analýzy půd.
- 2) Měření infračervených spekter metodou difuzní odrazivosti (DRIFT) a zeslabené úplné odrazivosti (ATR)
- 3) Interpretace spekter a výsledků, vytvoření modelů
- 4) Porovnání vhodnosti metod difuzní odrazivosti (DRIFT) a zeslabené úplné odrazivosti (ATR) pro analýzu půd

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Analyzované vzorky

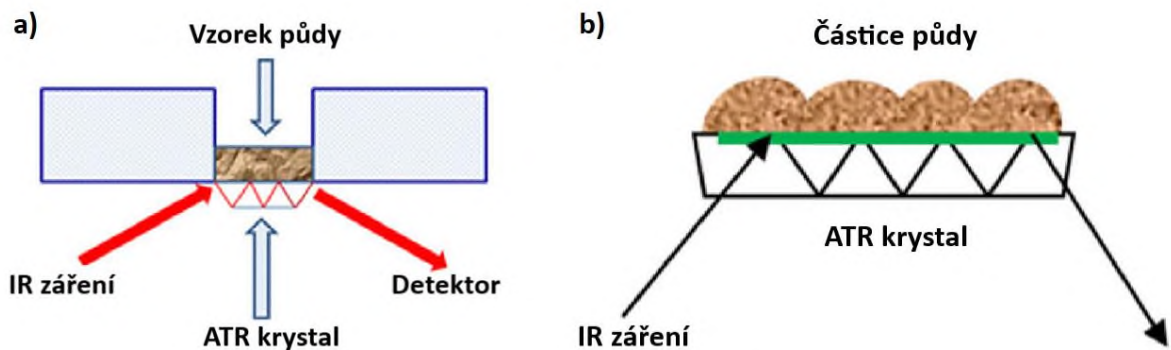
Všechny odebrané a analyzované vzorky půd pocházejí z oblasti západní Sibíře a byly odebrány výzkumnou skupinou profesora Siewerta z univerzity Aplikovaných věd Drážďany v červenci 2017 a byly dodány také data z elementární analýzy.

4.2. Měření metodou zeslabené úplné odrazivosti ATR

Měření bylo provedeno na přístroji Alpha II firmy Bruker s modulem ATR za použití software OPUS 8.1. Měření proběhlo na diamantovém krystalu. Po prvotním nastavení parametrů měření bylo proměřeno 33 vzorků půdy s pracovním označením Sib 1-33. Pro každý vzorek bylo provedeno 25 skenů. Spektrum bylo snímáno v rozmezí od 3800 do 400 cm^{-1} . Pro korekci šumu bylo průběžně měřeno také pozadí. Vzorek byl pomocí malé špachtle nahnut na krystal a změřen, po očištění krystalu následovalo po sobě měření všech 33 vzorků. Data byla průběžně zakreslována do grafu a zaznamenávána do tabulky pro další zpracování.



Obrázek 14: ATR modul s diamantovým krystalem ALPHA [9W]



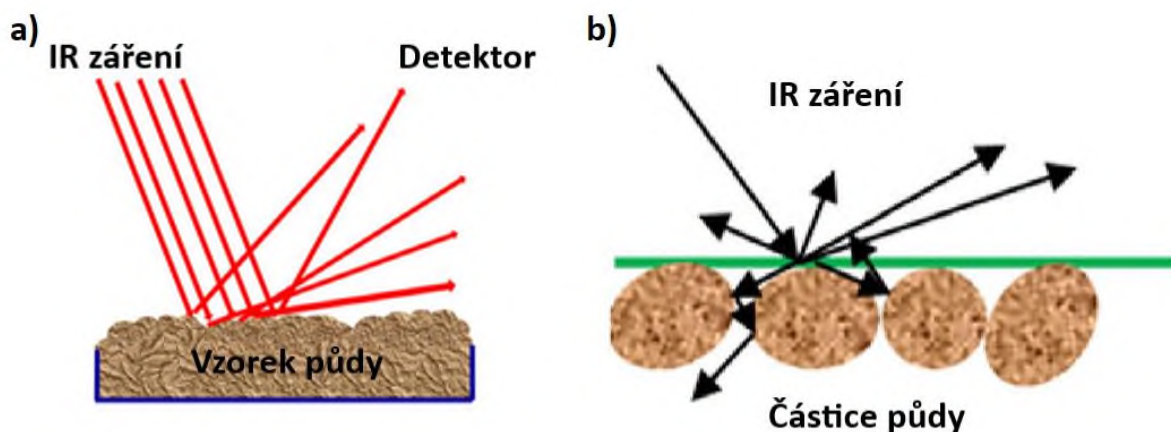
Obrázek 15: Schéma metody ATR [10W]

4.3. Měření metodou difuzní infračervené Fourierovy transformace DRIFT

Měření bylo provedeno na přístroji Alpha II firmy Bruker s modulem DRIFT za použití software OPUS 8.1. Měření proběhlo metodou reflexe. Po prvotním nastavené parametrů měření bylo proměřeno 33 vzorků půdy s pracovním označením Sib 1-33. Pro každý vzorek bylo provedeno 25 skenů. Spektrum bylo snímáno v rozmezí od 7600 do 400 cm^{-1} . Pro korekci šumu bylo průběžně měřeno také pozadí, a to pomocí zlatého referenčního nástavce. Vzorek byl nasypán do hliníkového nástavce a změřen, následně bylo provedeno po sobě měření všech 33 vzorků. Data byla průběžně zakreslována do grafu a zaznamenávána do tabulky pro další zpracování.



Obrázek 16: Modul DRIFT ALFA II [11W]



Obrázek 17: Schéma metody DRIFT [10W]

4.4. Zpracování dat

4.4.1. Interpretace spekter

Porovnáme infračervené spektrum v oblasti pásů valenčních vibrací kolem 3000 cm^{-1} kde vidíme přítomnost násobných vazeb a zároveň pod 3000 cm^{-1} , což svědčí o přítomnosti alifatických skupin. Dvojice pásů v oblasti $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, naznačující přítomnost aminoskupiny. Pásky kolem 1600 cm^{-1} náležejí vibracím násobných vazeb.

Dále se zaměříme na prokázání výše zmíněných skupin podle analýzy charakteristických pásů ve spektrech.

4.4.1.1. Potvrzení aromatického skeletu

Je-li v infračerveném spektru v oblasti $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ přítomna skupina několika pásů s nízkou intenzitou, lze usoudit, že se jedná o valenční vibrace aromatických vodíků. V oblasti vibrací násobných vazeb 1644 cm^{-1} se může jednat o valenční vibraci alifatické dvojné vazby, jejíž pásy by se v ostatních částech spektra překrývaly s pásy aromátu.

4.4.1.2. Potvrzení alifatických skupin

V oblasti valenčních vibrací alifatických skupin mají nejvyšší intenzitu pásy v oblasti 2961 a 2965 cm^{-1} . Tyto pásy náležejí antisymetrické valenční vibraci – CH_3 skupiny. Další pás u 2903 cm^{-1} potvrzuje přítomnost – CH_2 – skupiny, vzhledem k tomu, že jeho intenzita je minimálně 2krát menší

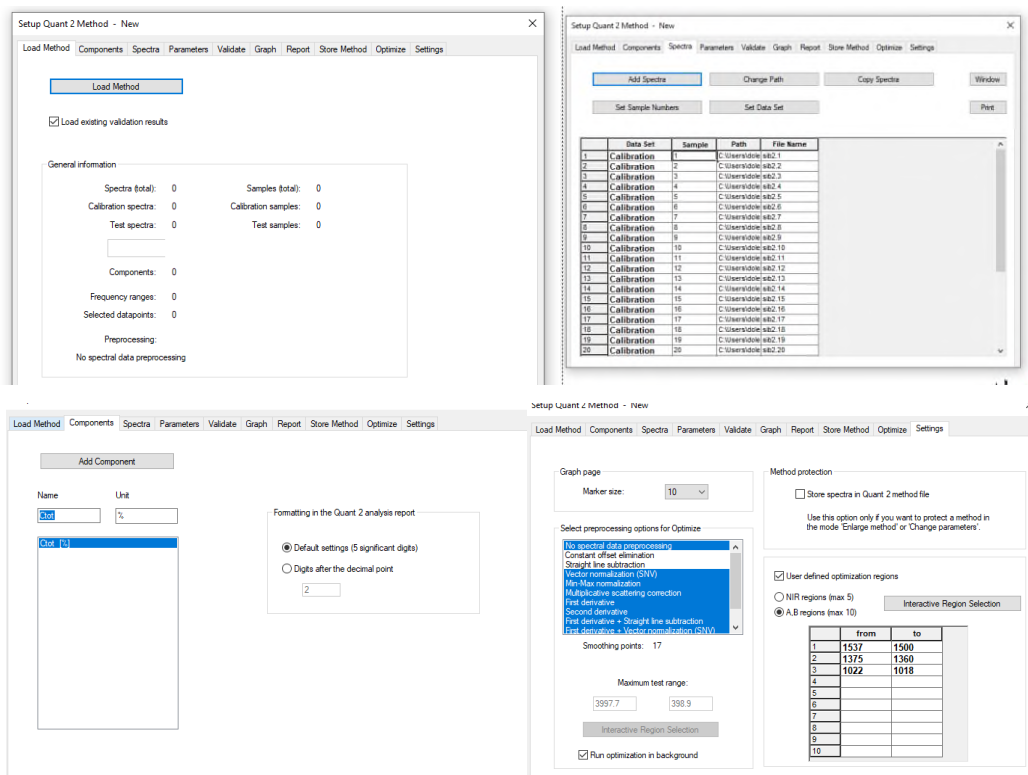
než u předchozího pásu – CH₃, lze usoudit větší zastoupení – CH₃ skupin. Poslední pás u vlnové délky 2867 cm⁻¹ náleží symetrické valenční vibraci – CH₃ skupiny. V oblasti deformačních vibrací alifatických skupin 1480-1350 cm⁻¹ lze nalézt pás symetrické deformační (nůžkové) vibrace – CH₂ – skupiny a hned vedle u 1475 cm⁻¹ pás antisymetrické deformační vibrace – CH₃ skupiny.

4.4.1.3. Potvrzení aminoskupiny

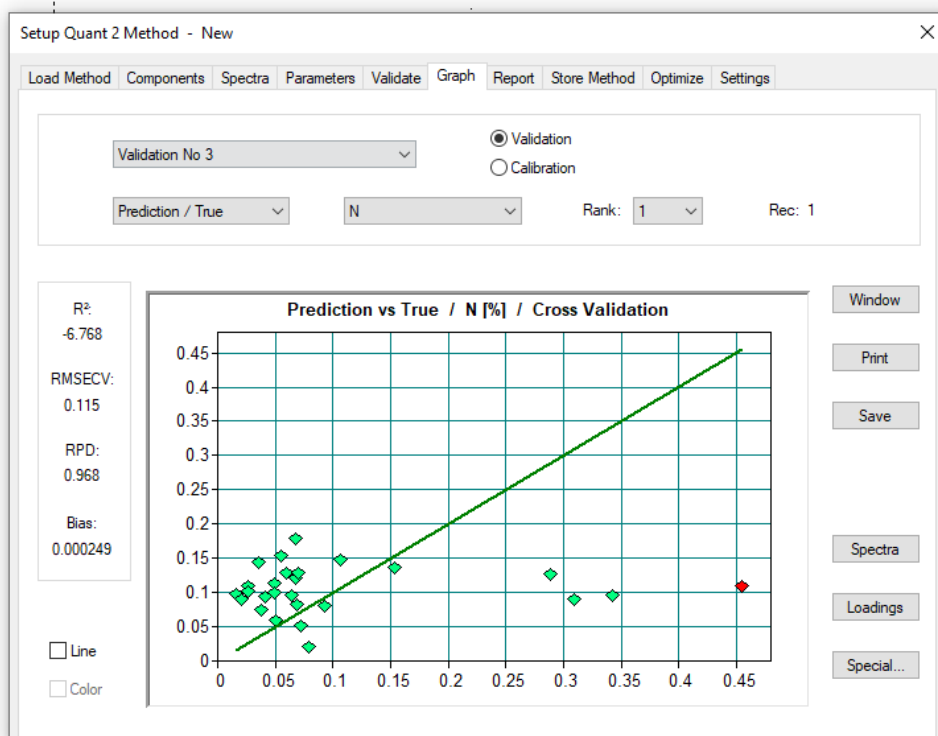
Dvojice pásů 3373 a 3287 cm⁻¹ v infračerveném spektru odpovídá antisymetrické a symetrické valenční vibraci – NH₂ skupiny. Pás u vyšších vlnočtů by mohl být rovněž valenční vibrace karbonylové skupiny. Deformační vibrace – NH₂ skupiny se v infračerveném spektru projevuje středně intenzivním pásem v oblasti 1650-1580 cm⁻¹. Dalším potvrzením – NH₂ skupiny by měl být pás vibrace ν(C-N) v oblasti 1200-1000 cm⁻¹[59].

4.4.2. Validace a predikční modely

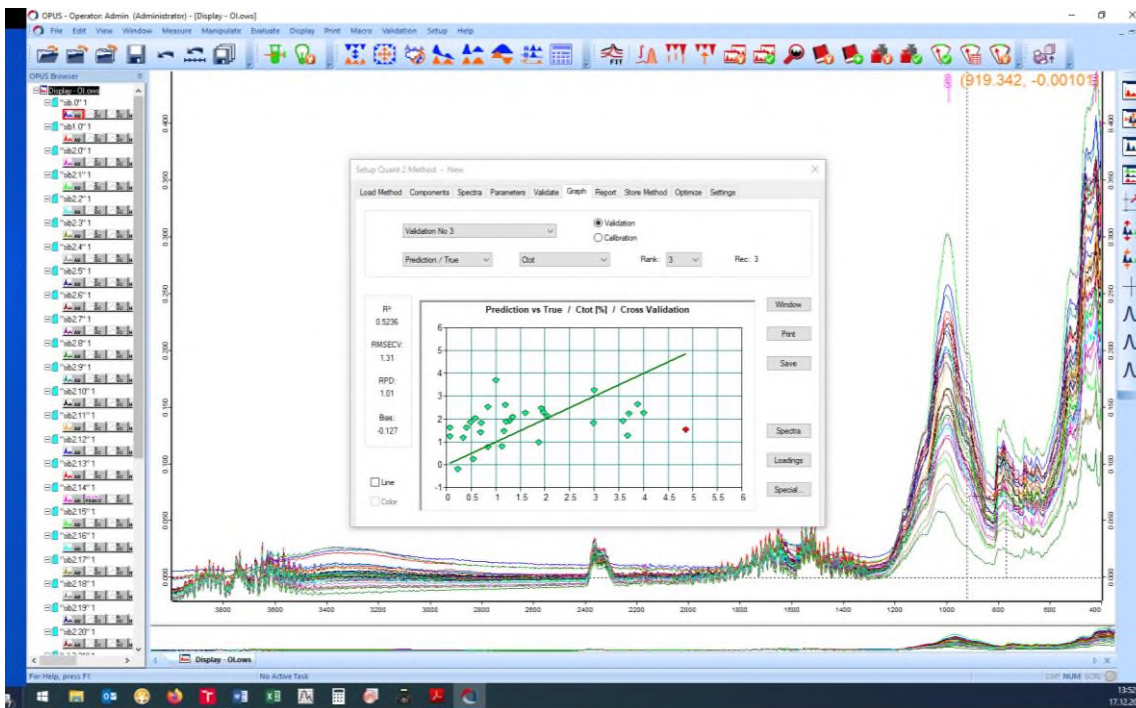
Naměřená data vzorků půd Sib 1-33 byla použita pro vytvoření validačních modelů v programu OPUS 8.1 pomocí funkce Quant 2. Validace dat naměřených metodou infračervené spektrometrie byla provedena pro všechny vzorky půd. Po odstranění odlehlé hodnoty vzorku Sib. 19 byla provedena nová validace a byl sestaven validační model.



Obrázek 18: Postup tvorby predikčního modelu v nástroji Quant 2



Obrázek 19: Postup validace v nástroji Quant 2



Obrázek 20: Postup tvorby grafického modelu v nástroji Quant 2

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

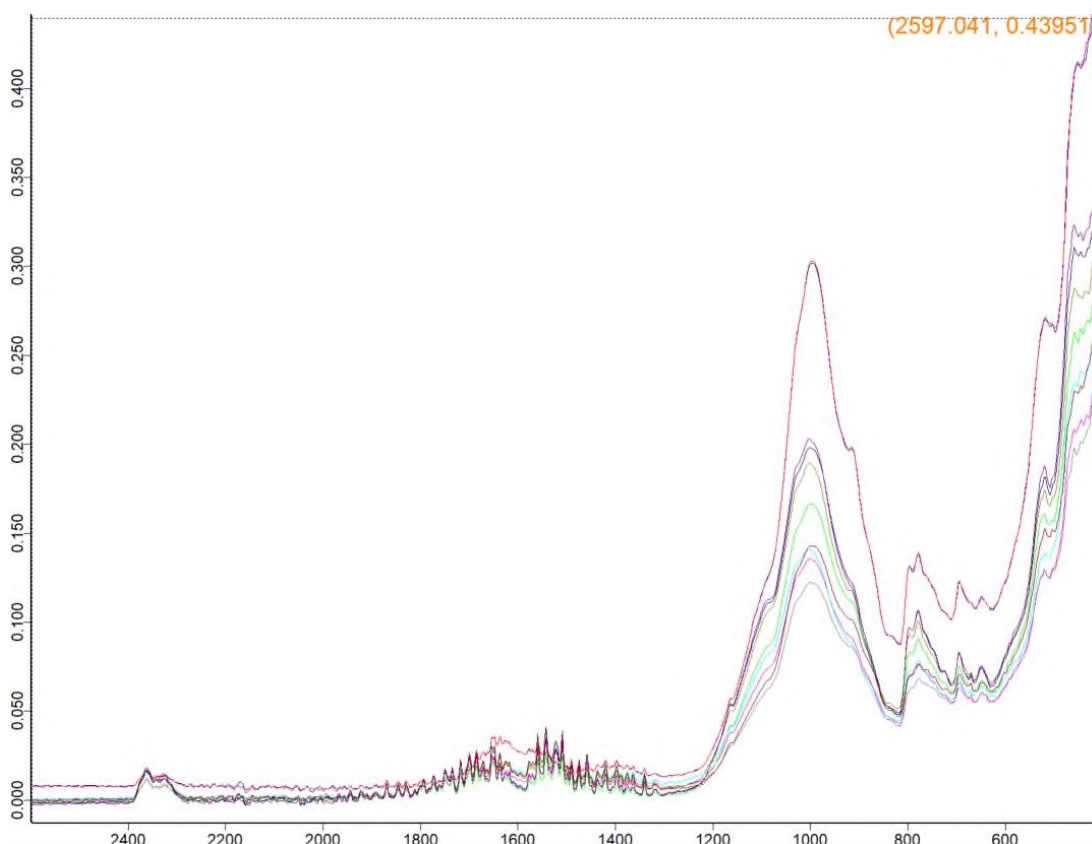
5.1. Vyhodnocení spekter získaných metodou ATR

Měření bylo provedeno pomocí přístroje Alpha II za použití software OPUS 8.1. se vzorky půdy Sib 1-33. Spektra jsou zobrazena na obrázcích č. 18 až 20. Na ose Y, je uvedena absorbance a na ose X vlnově v cm^{-1} .

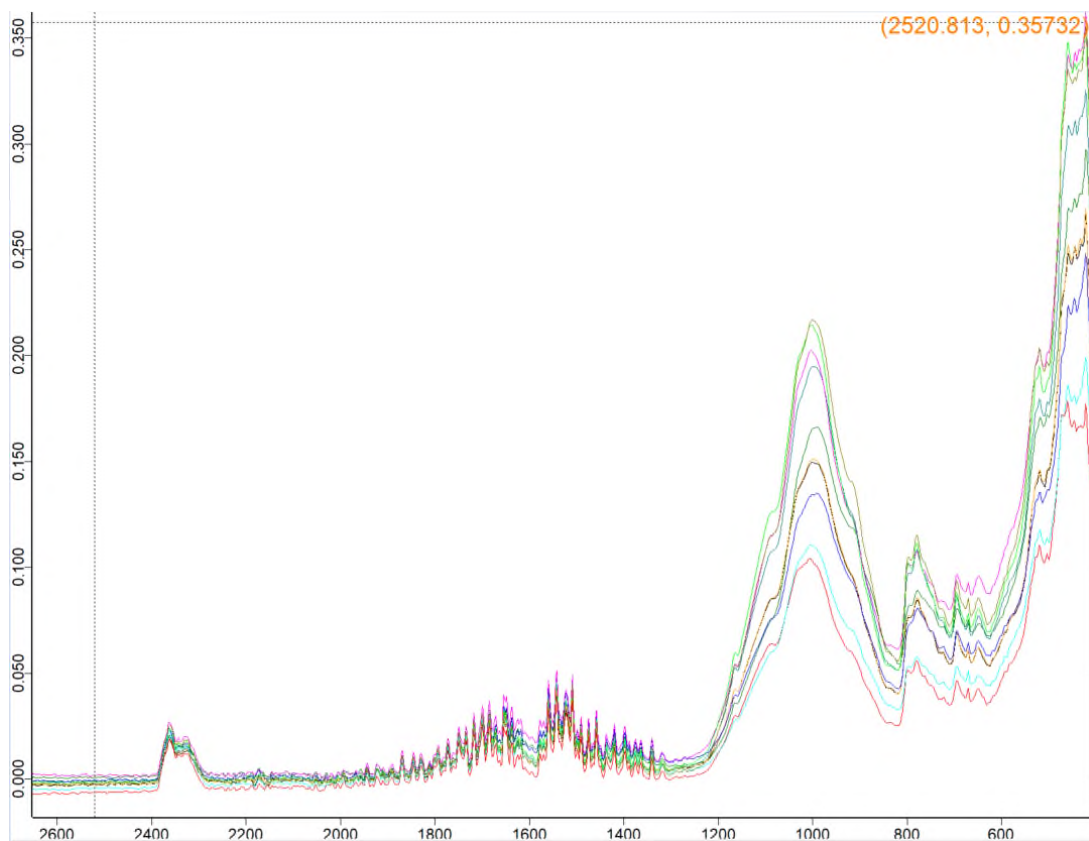
V infračervených spektrech z měření metodou zeslabené úplné odrazivosti (ATR) byly pozorovány charakteristické pásy v oblastech 1000, 795, 675, 520 a 455 cm^{-1} což je oblast vibrační otisku prstů.

Dle charakteristických pásů ve vybraných oblastech, kde se mění intenzita signálu z grafů č. 18–20 s rozdílnými obsahy C a N. Dále se tedy budu věnovat bližší analýze obsahu těchto prvků.

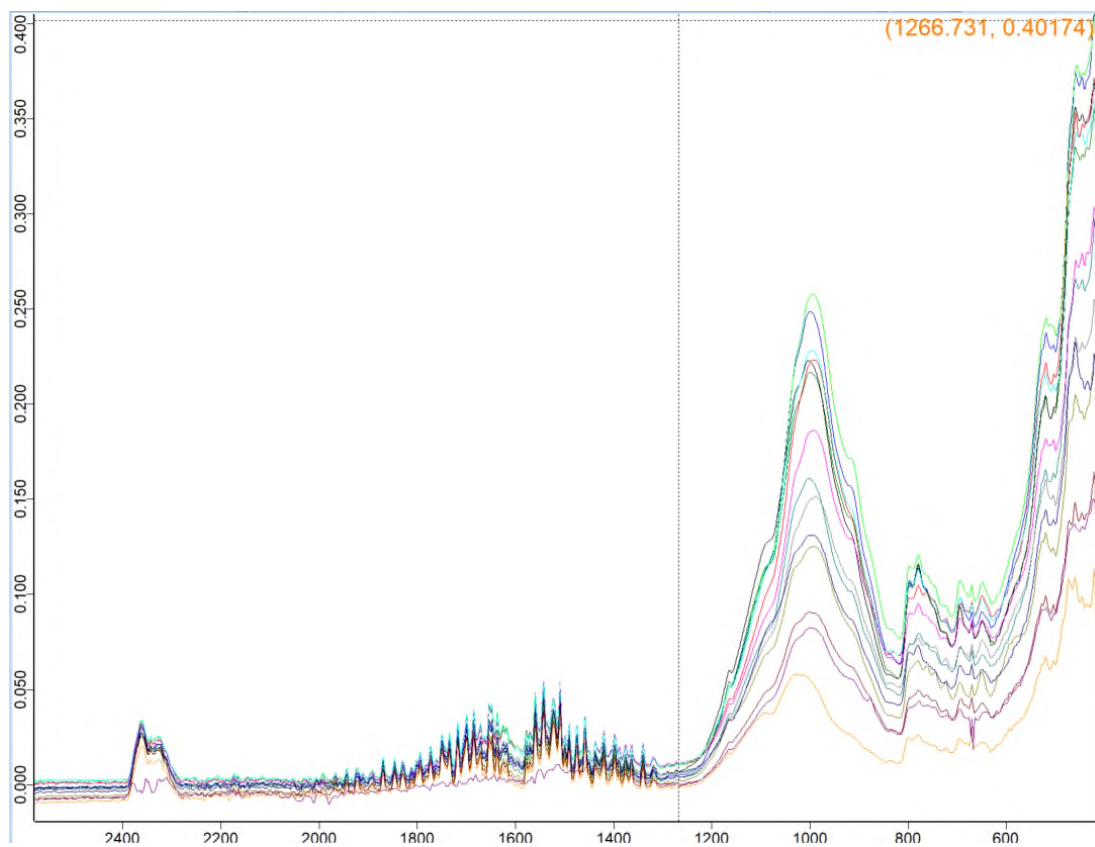
Spektra získaná metodou zeslabené úplné odrazivosti (ATR) jsou „chudá“ a proto byla pro další analýzu zvolena metoda difuzní odrazivosti (DRIFT).



Obrázek 21: Infračervená spektra měřená metodou ATR vzorky Sib 1-10



Obrázek 22: Infračervená spektra měřená metodou ATR vzorky Sib 11-20



Obrázek 23: Infračervená spektra měřená metodou ATR vzorky Sib 21-33

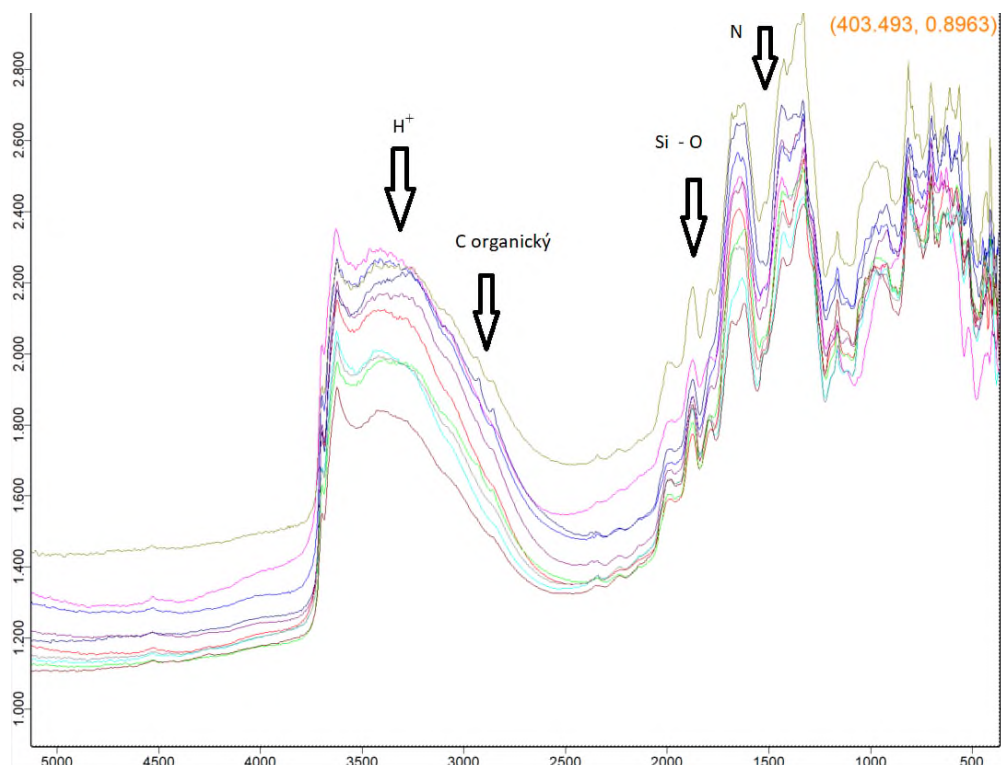
5.2. Vyhodnocení spekter získaných metodou DRIFT

Byly proměřeny vzorky půdy Sib 1-33 metodou DRIFT. Měření bylo provedeno opět pomocí přístroje Alpha II za použití software OPUS 8.1. Spektra jsou zobrazena na obrázcích č. 21 až 23 (osa Y - absorbance, osa X - vlnočet v cm^{-1}).

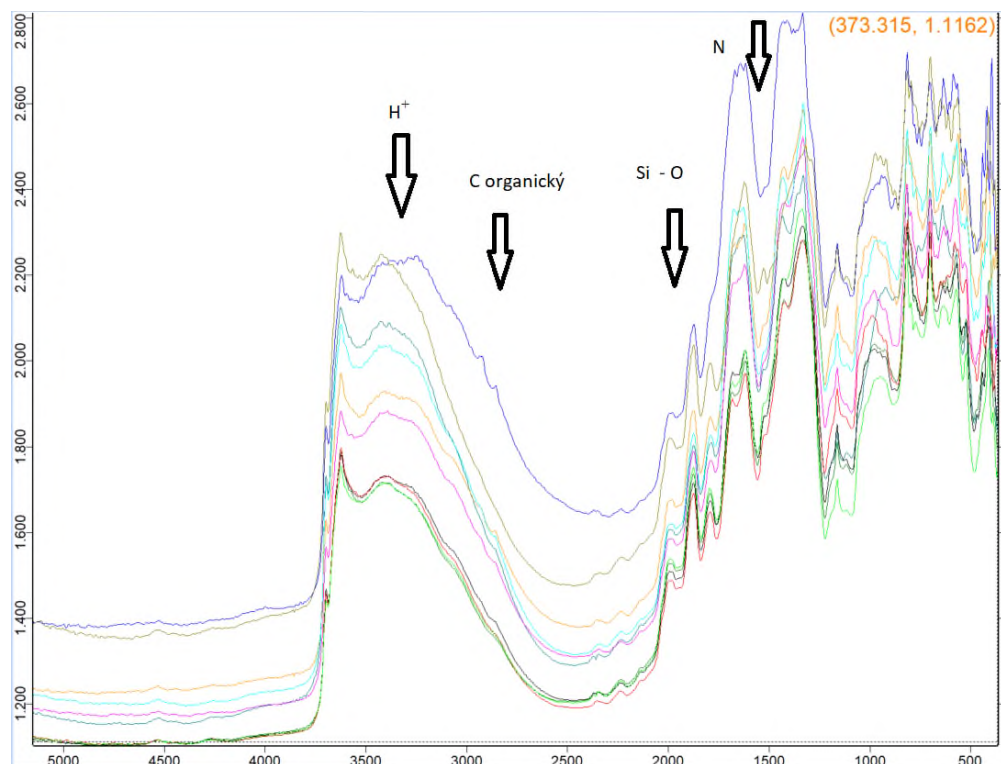
V infračervených spektrech z měření metodou difuzní odrazivost (DRIFT) byly pozorovány charakteristické pásy v oblastech 3700, 3620, 2855, 1790, 1675 a 1425 cm^{-1} což jsou oblasti charakteristických vibrací. Oblast 3700-3600 cm^{-1} je charakteristická pro kyselý vodík, v oblasti 2900-2800 cm^{-1} můžeme vidět pásy ukazující obsah organického uhlíku, V oblasti 1700-1600 cm^{-1} lze detekovat obsah aromatických skupin, u vlnové délky 1500-1400 cm^{-1} můžeme nalézt formy dusíku a v oblastech u 2000 cm^{-1} a 800 cm^{-1} jsou výrazné charakteristické pásy skupin Si - O a Al - O.

Nejvyšší intenzitu v oblasti kolem 3700 cm^{-1} vykazuje vzorek Sib 27, v oblasti kolem 2855 cm^{-1} stále vykazuje nejvyšší intenzitu vzorek Sib 27 a to spolu se vzorkem Sib 26, v oblasti kolem 1790 cm^{-1} vykazuje nejvyšší intenzitu vzorek Sib 33, V oblasti 1675 je nejintenzivnější opět vzorek Sib 27 spolu se vzorkem Sib 26 a pro oblast 1425 cm^{-1} má největší intenzitu vzorek Sib 26.

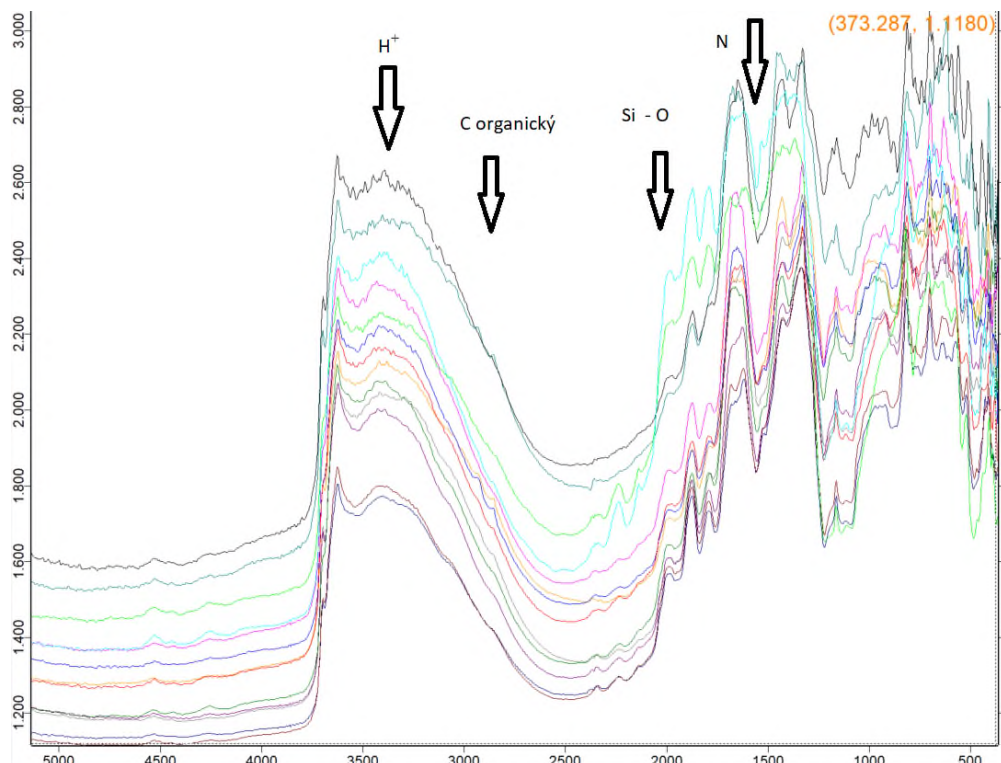
Z níže uvedených grafů je patrný výrazný pás kolem 3500 cm^{-1} což je oblast charakteristických vibrací pro kyselý vodík, oblast kolem 3300 cm^{-1} je známka obsahu valenčních OH skupin, dále vidíme píky labilních alifatických skupin pod 3000 cm^{-1} . Oblast kolem 1600 cm^{-1} přisuzujeme vazbám C=O v amidech, N-H, symetrickým vibracím C=C a C=N vazbám. Pás kolem 1700-1500 cm^{-1} je známkou výskytu karboxylové a amido skupiny. Oblast 1200 cm^{-1} může být známkou různých CO a alkoholových skupin. Širší pás v rozmezí 1100-1000 cm^{-1} lze přičíst vazbám C-C, C-OH a C-O-C.



Obrázek 24: Infračervená spektra měřená metodou DRIFT vzorky Sib 1-10. Ve spektru jsou znázorněny charakteristické změny intenzity signálu pro obsah dusíku, kyselého vodíku, organického uhlíku a skupiny Si – O



Obrázek 25: Infračervená spektra měřená metodou DRIFT vzorky Sib 11-20. Ve spektru jsou znázorněny charakteristické změny intenzity signálu pro obsah dusíku, kyselého vodíku, organického uhlíku a skupiny Si – O

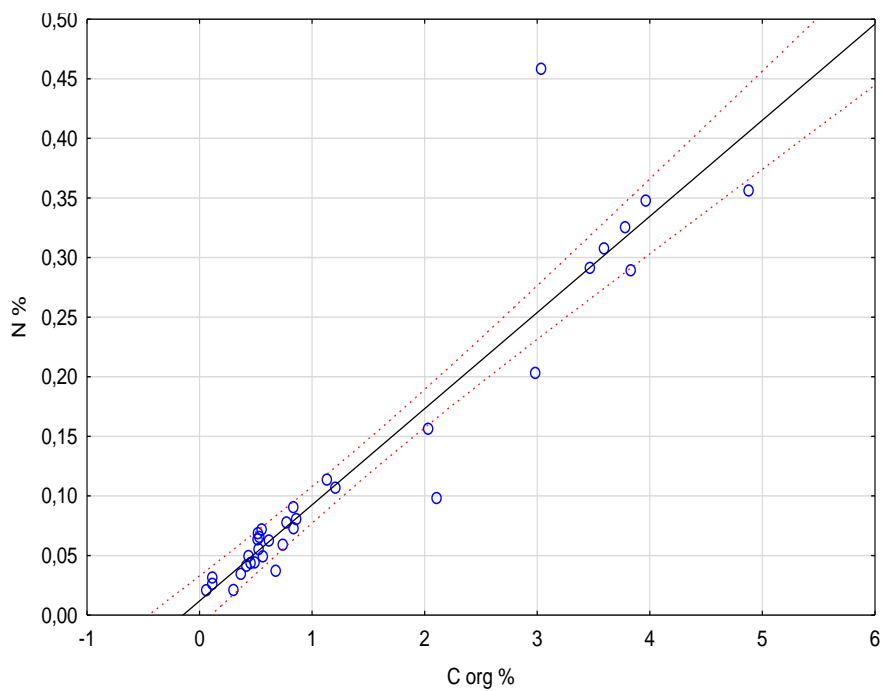


Obrázek 26: Infračervená spektra měřená metodou DRIFT vzorky Sib 21-33. Ve spektru jsou znázorněny charakteristické změny intenzity signálu pro obsah dusíku, kyselého vodíku, organického uhlíku a skupiny Si – O

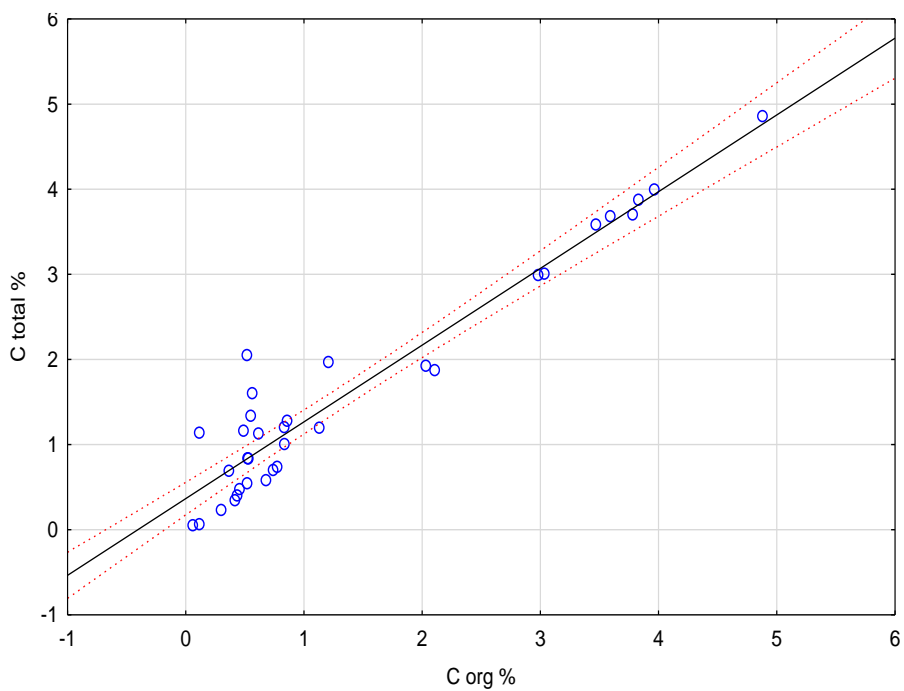
5.3. Korelace mezi uhlíkem a dusíkem u vzorků půd

Grafy 27-34 znázorňují vztah mezi uhlíkem a dusíkem vzorku Sib 1-32, v kterých je uvedena regresní přímka spolu s intervaly spolehlivosti.

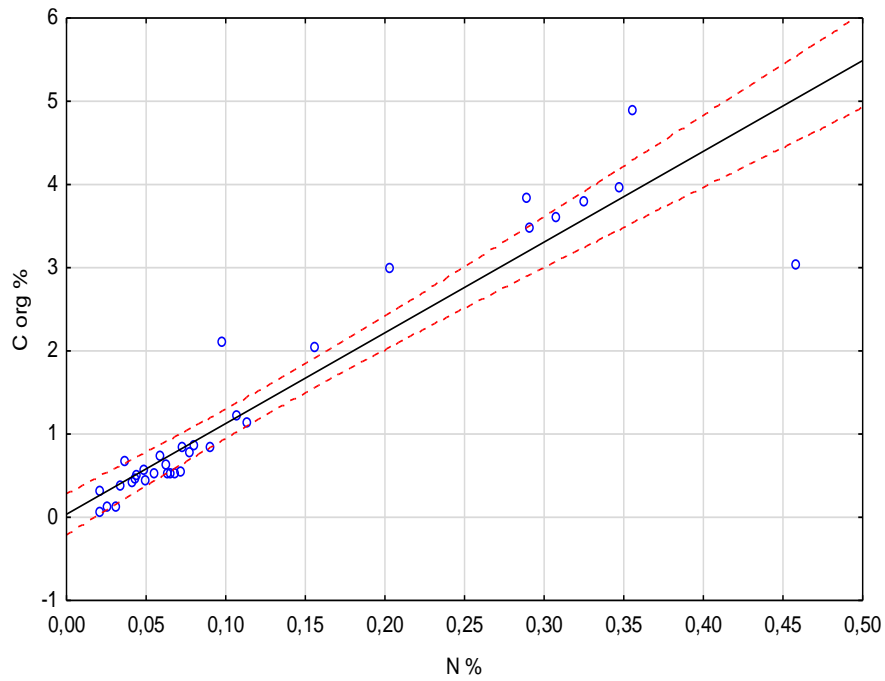
Grafy 27-30 zahrnují všechny vzorky a grafy 31-34 jsou bez vzorku Sib 19, který byl odlehlý.



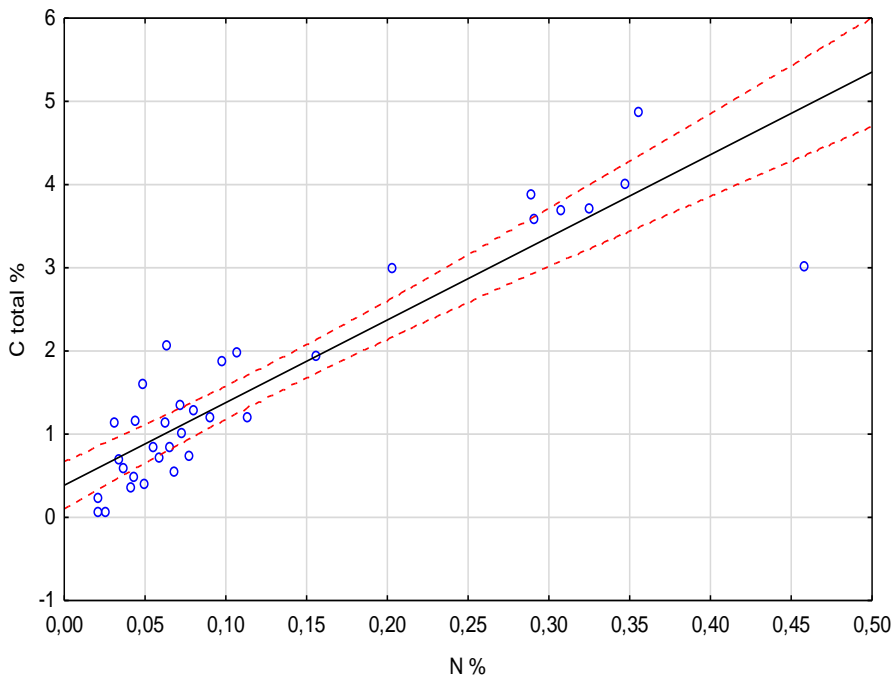
Obrázek 27: Graf korelace predikčních a změřených hodnot vlastností půdy pro organický uhlík vs. dusík se vzorkem č. 19



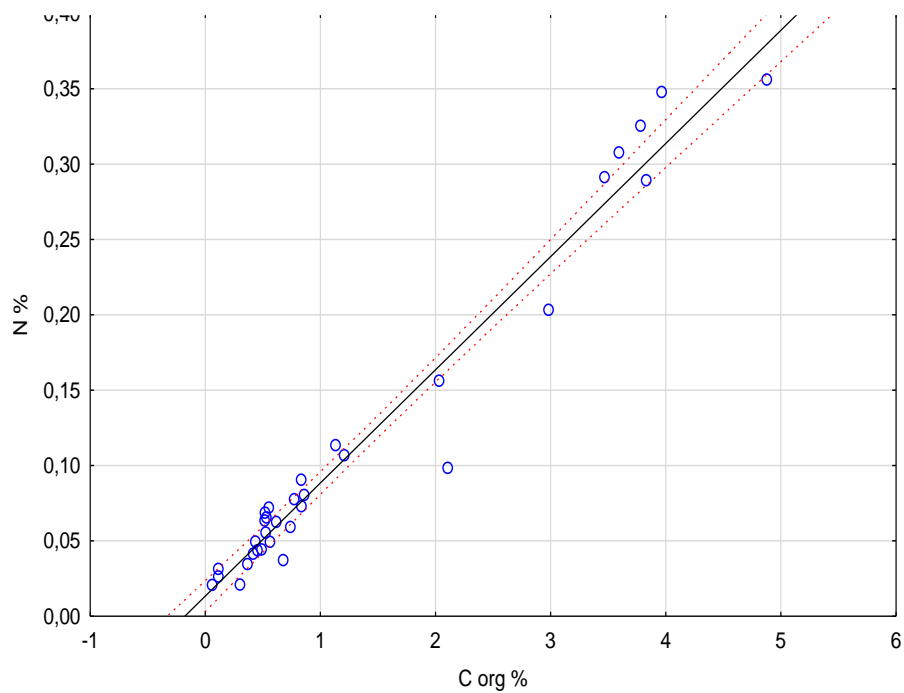
Obrázek 28: Graf korelace predikčních a změřených hodnot vlastností půdy pro organický uhlík vs. celkový uhlík se vzorkem č. 19



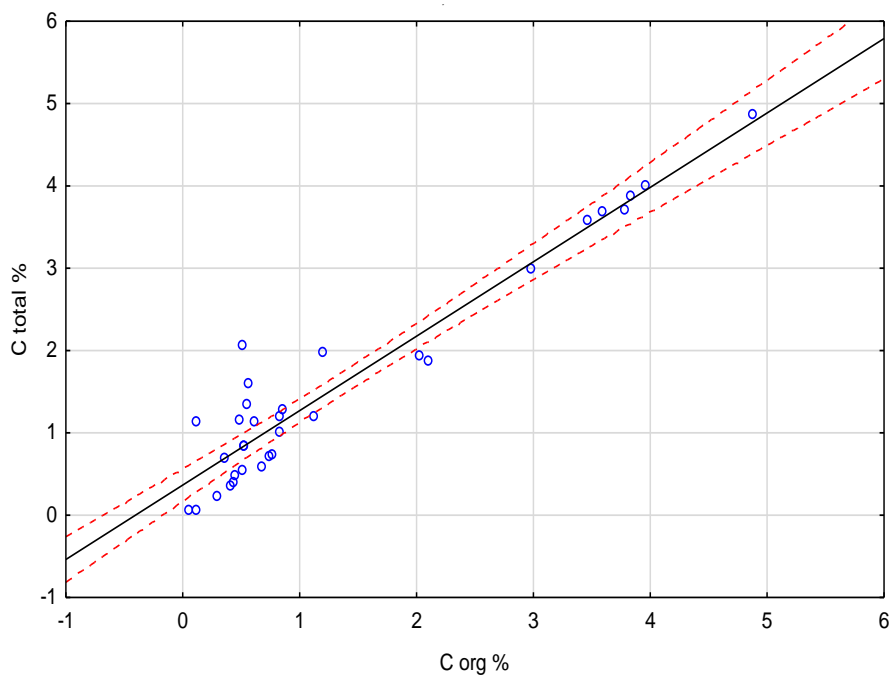
Obrázek 29: Graf korelace predikčních a změřených hodnot vlastností půdy pro dusík vs. organický uhlík se vzorkem č. 19



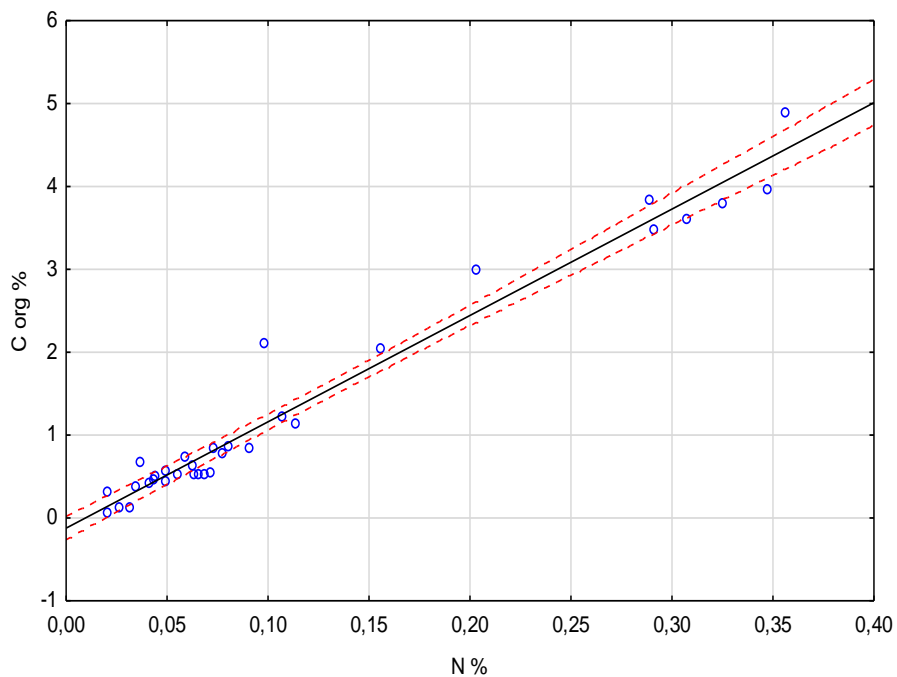
Obrázek 30: Graf korelace predikčních a změřených hodnot vlastností půdy pro dusík vs. celkový uhlík se vzorkem č. 19



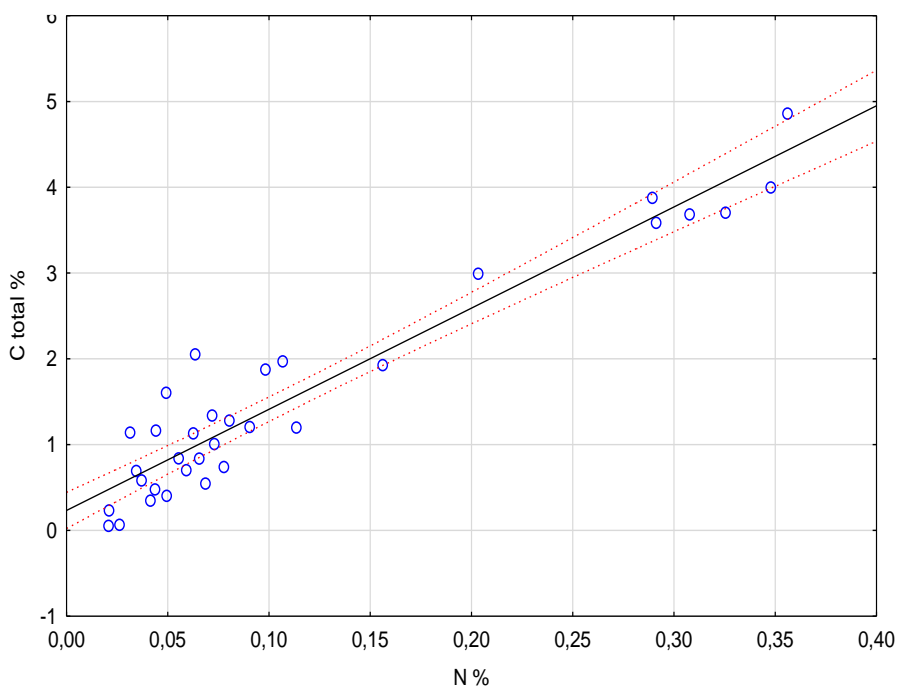
Obrázek 31: Graf korelace predikčních a změřených hodnot vlastností půdy pro organický uhlík vs. dusík bez vzorku č. 19



Obrázek 32: Graf korelace predikčních a změřených hodnot vlastností půdy pro organický uhlík vs. celkový uhlík bez vzorku č. 19



Obrázek 33: Graf korelace predikčních a změřených hodnot vlastností půdy pro dusík vs. organický uhlík bez vzorku č. 19



Obrázek 34: Graf závislost mezi obsahem celkového uhlíku a dusíku v % bez vzorku č. 19

Není přesně definováno, jaký korelační koeficient je již přijatelný pro dobrou efektivitu měření, ale ve spoustě vědeckých publikací je uveden jako přijatelný r vyšší jak 0,60 a jako velmi dobré výsledky se uvádí r vyšší jak 0,80 [57, 58].

Následující tabulka zahrnuje korelace mezi dusíkem a uhlíkem v závislosti na celkovém uhlíku a organickém dusíku, v tabulce jsou uvedeny korelační rovnice s příslušnými korelačními koeficienty r . Z tabulky je patrné ze korelace získané bez vzorku Sib 19 jsou vhodnější a vyznačují se vysokým korelačním koeficientem r od 0,95 až po 0,98. korelační koeficient se vzorkem Sib 19 se pohybovaly od 0,9 do 0,95 což také není špatný výsledek.

Tabulka 4: Rovnice a korelační koeficienty

Výsledky se vzorkem Sib 19		
Obsah	Rovnice	r
C org % vs. N %	$N \% = 0,1196 + 0,08067 \cdot C \text{ org } \%$	0,93792
C org % vs. C total %	$C \text{ total } \% = 0,36611 + 0,90150 \cdot C \text{ org } \%$	0,95701
N % vs. C org %	$C \text{ org } \% = 0,03697 + 10,905 \cdot N \%$	0,93792
N % vs. C total %	$C \text{ total } \% = 0,38687 + 9,9318 \cdot N \%$	0,90685
Výsledky bez vzorku Sib 19		
Obsah	Rovnice	r
C org % vs. N %	$N \% = 0,01334 + 0,07508 \cdot C \text{ org } \%$	0,98156
C org % vs. C total %	$C \text{ total } \% = 0,36545 + 0,90417 \cdot C \text{ org } \%$	0,95552
N % vs. C org %	$C \text{ org } \% = -0,1222 + 12,832 \cdot N \%$	0,98156
N % vs. C total %	$C \text{ total } \% = 0,23303 + 11,794 \cdot N \%$	0,95346

Vyhodnocením celkového obsahu sledovaných látek ve vzorcích Sib 1-33 je, že největší obsah C vykazují vzorky Sib 5 a 15 a to přibližně 4–5 %, nejvyšší obsah N byl uveden pro vzorky Sib 19 a 20, kde byl obsah detekován kolem 0,4 – 0,5 %. Nejvyšší korelační koeficient byl získán pro obsah organického uhlíku ve vztahu k dusíku.

5.4. Validace a predikce s využitím programu OPUS 8.1

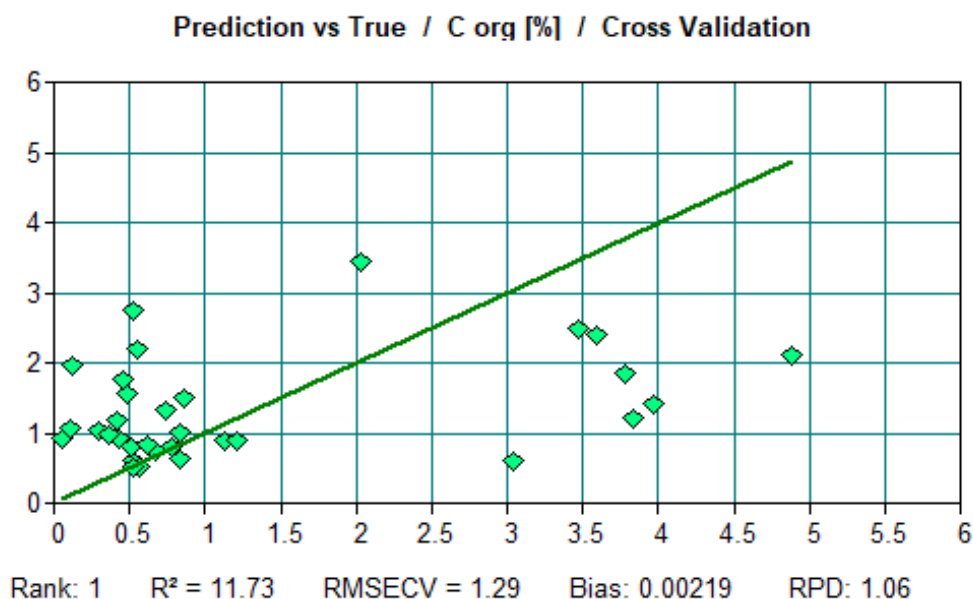
Opus je softwarovou částí instrumentálního zařízení ALFA II pro měření infračervených spekter.

Součástí programu OPUS 8.1 je metoda Quant 2, která umožňuje vytvářet validace a predikční modely. Pro modely je potřeba vytvořit metodu, která se vytváří v Quant 2, jako první se přidávají komponenty (uhlík a dusík) poté se přidají naměřená spektra a následně se vkládají data pro komponenty. Poté se vybírají nejvhodnější regiony pásů a provede se validace.

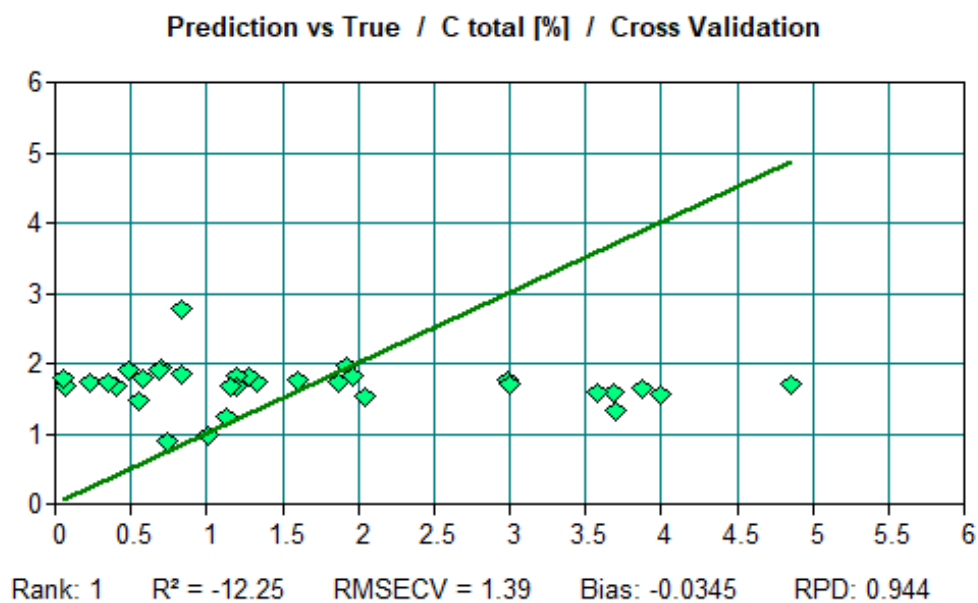
U validace se sledují následující parametry. R^2 (což je koeficient determinace), RMSECV (Root Mean Square Error of Cross Validation), RPD (Residual Prediction Deviation) a Bias (posun)

Výsledkem metody Quant 2 je vytvoření predikčního modelu mezi naměřenými infračervenými spektry a sledovanými komponenty (uhlík a dusík).

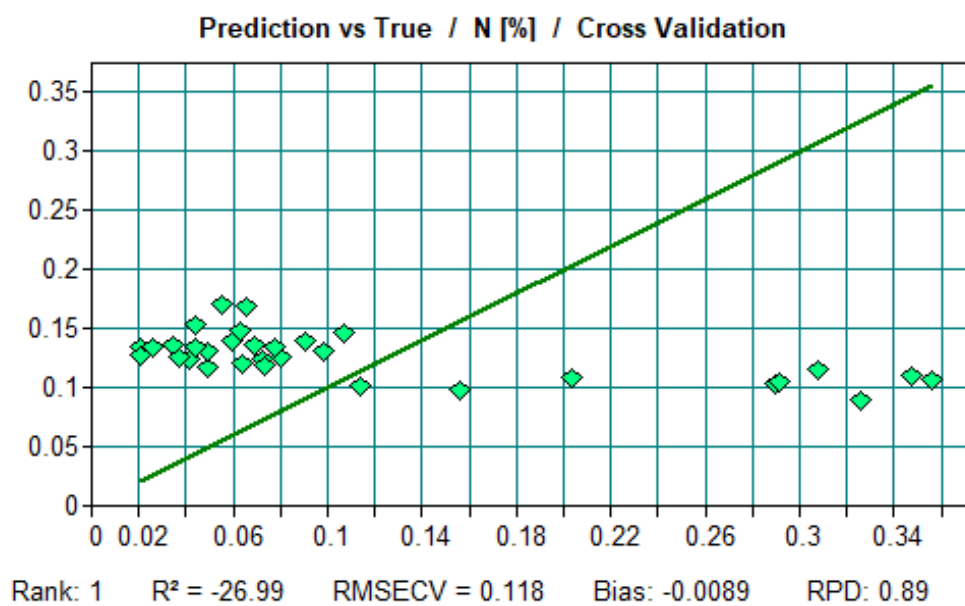
Výsledkem vytvoření těchto modelů jsou následující grafy, modely byly vytvořeny ze spekter naměřených metodou difuzní odrazivosti (DRIFT) a zeslabené úplné odrazivosti (ATR).



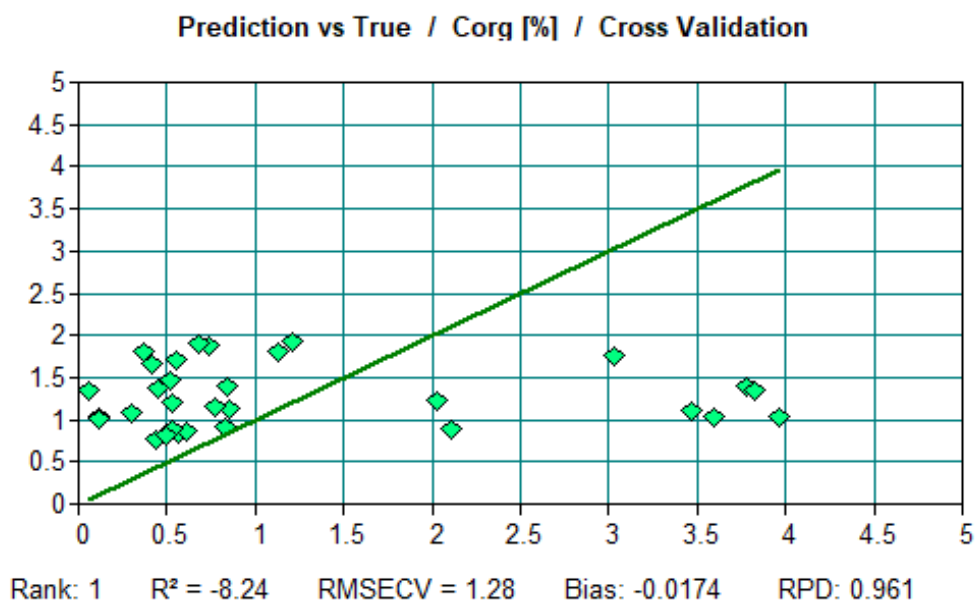
Obrázek 35: Graf predikčního a naměřeného obsahu organického uhlíku metodou DRIFT



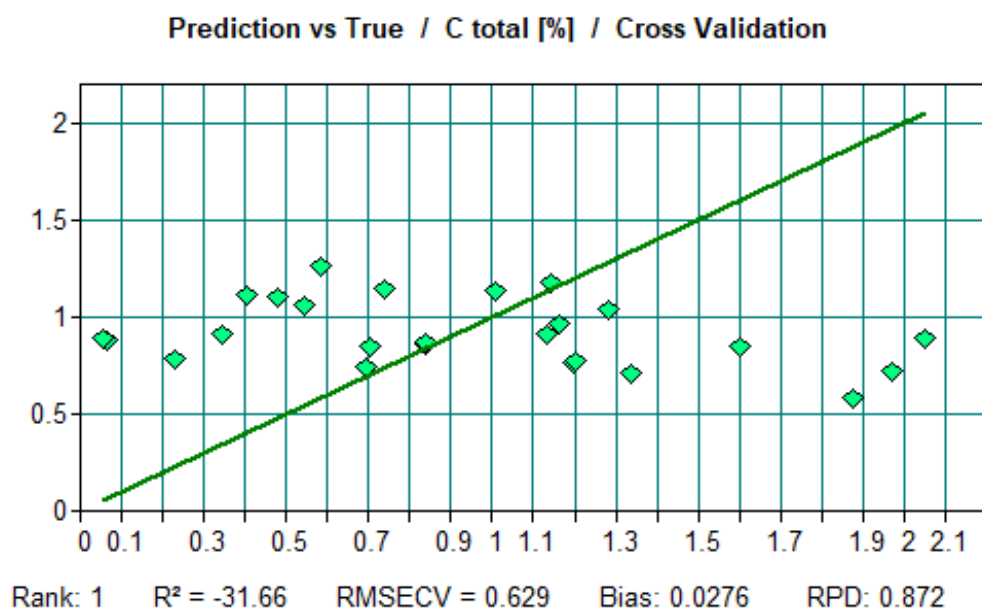
Obrázek 36: Graf predikčního a naměřeného obsahu celkového uhlíku metodou DRIFT



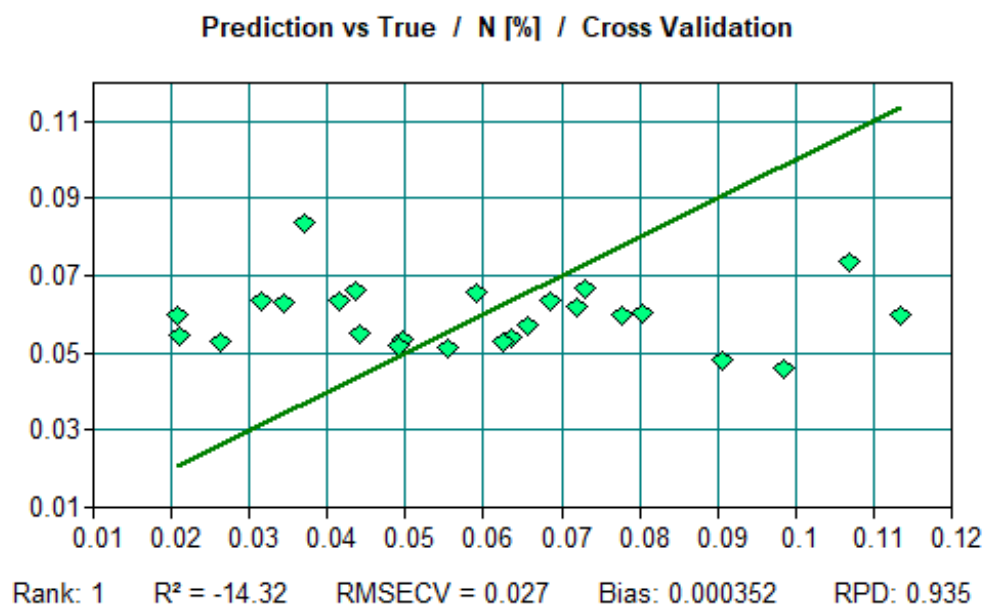
Obrázek 37: Graf predikčního a naměřeného obsahu dusíku metodou DRIFT



Obrázek 38: Graf predikčního a naměřeného obsahu organického uhlíku metodou ATR



Obrázek 39: Graf predikčního a naměřeného obsahu celkového uhlíku metodou ATR



Obrázek 40: Graf predikčního a naměřeného obsahu dusíku metodou ATR

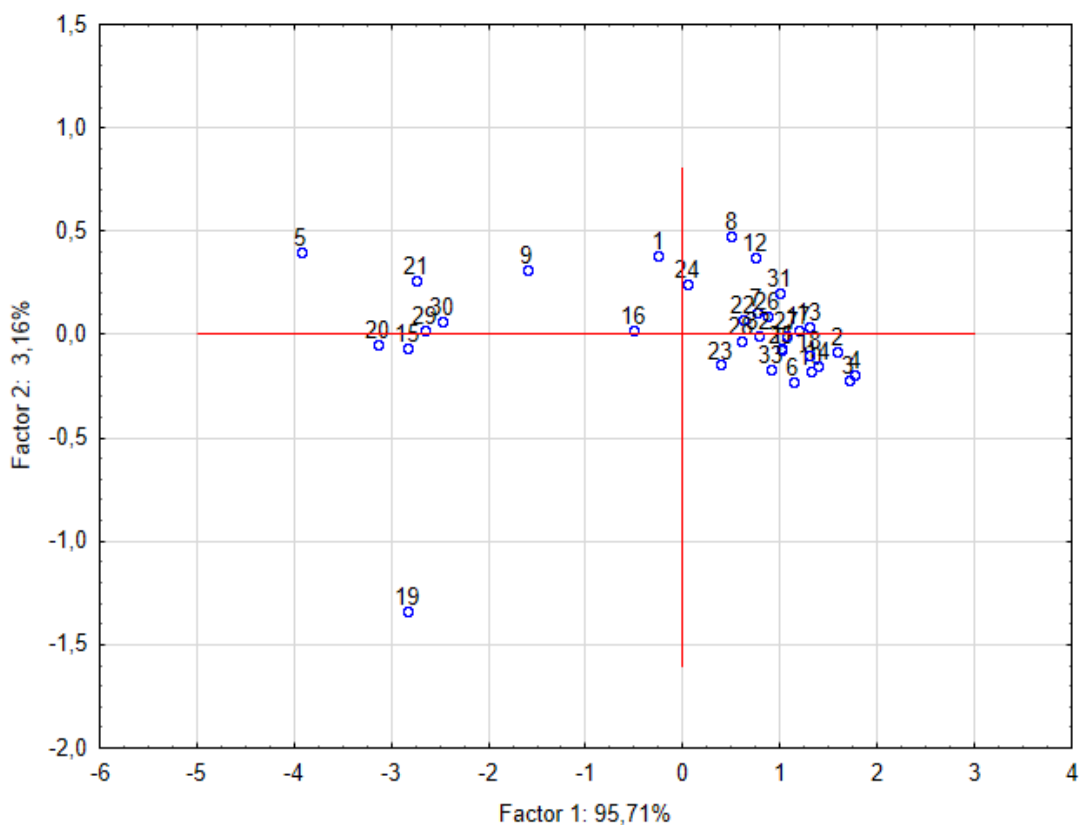
Ve validačním modelu se používá R^2 koeficient determinace, V případě křížové validace hodnota RMSECV může být brána jako kritérium pro posouzení kvality metody a její hodnota musí být co nejnižší. Zbytková predikční odchylka je poměr standardní odchylky od standardní chyby predikce a její hodnota musí být co nejvyšší.

Z výše uvedených grafů vyplývá, že validační model s vyššími hodnotami koeficientu determinace R^2 je získán při měření metodou difuzní odrazivosti (DRIFT) a to u stanovení obsahu organického uhlíku, kdy je současně nejnižší hodnota RMSECV a nejvyšší hodnota RPD.

Pro vytvoření vhodnějších a lepších modelů by bylo vhodné pracovat s větším souborem dat které mají výrazně rozdílné hodnoty sledovaných parametrů obsahu uhlíku a dusíky což by se lépe projevilo ve spektrech.

5.5. Klastrová analýza (CA) a analýza hlavních komponent (PCA)

Statistická analýza naměřených dat CA a PCA byla provedena za pomoci programu Statistica. Jako hlavní komponenta byly použity výsledné koncentrace obsahu uhlíku a dusíku. Výsledky jsou znázorněny níže.



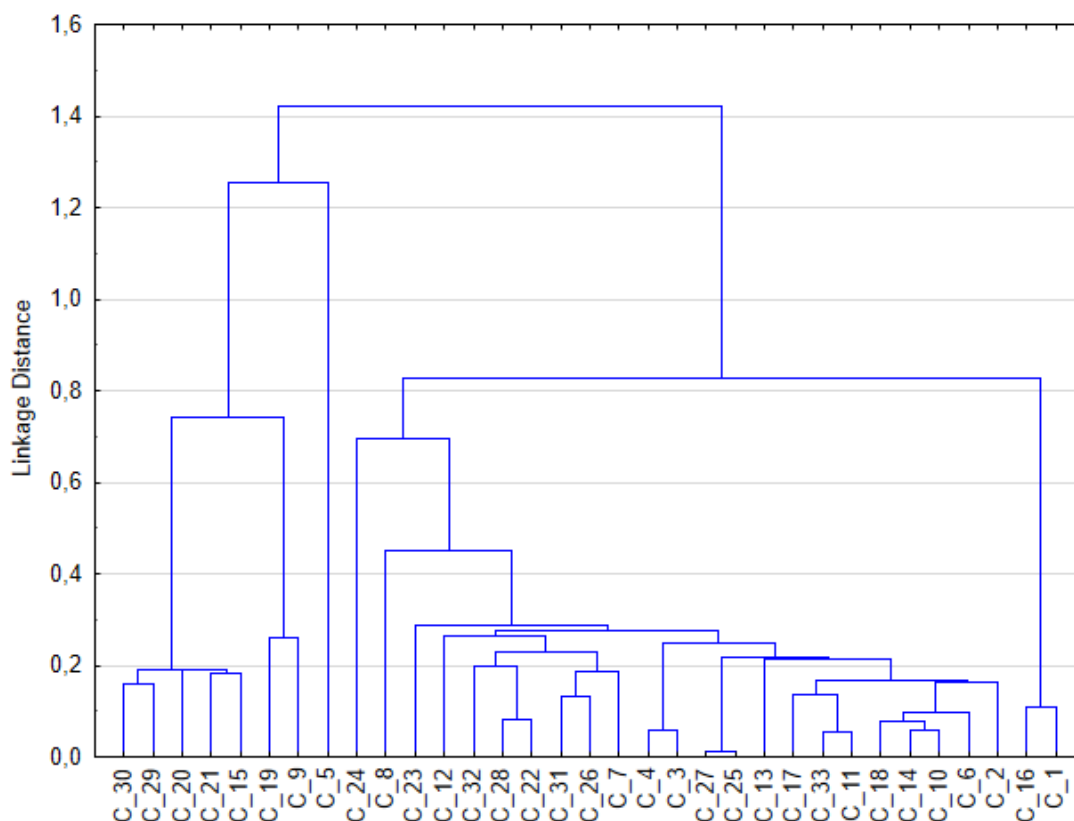
Obrázek 41: Graf PCA analýzy obsahu organického a celkového uhlíku a dusíku

Z grafu PCA analýzy obsahu organického a celkového uhlíku a dusíku, lze usoudit, že vzorek Sib 19 nespadá do žádné skupiny. Vzorek Sib 19 pravděpodobně vykazuje jiné charakteristiky než ostatní vzorky, toto lze usoudit také z grafů korelace a z validačních a predikčních modelů, kde byl také vyloučen.

Výsledky získané analýzou PCA ukázaly, že v celkovém rozptylu se první faktor (F1) rovnal 95,71 % a druhý faktor (F2) se rovnal 3,16 % celkovému rozptylu. Z grafu č. 41 je patrné, že se vzorky rozdělily do dvou hlavních skupin dle obsahu uhlíku a dusíku.

Tabulka 5: Výsledné hodnoty korelační matice

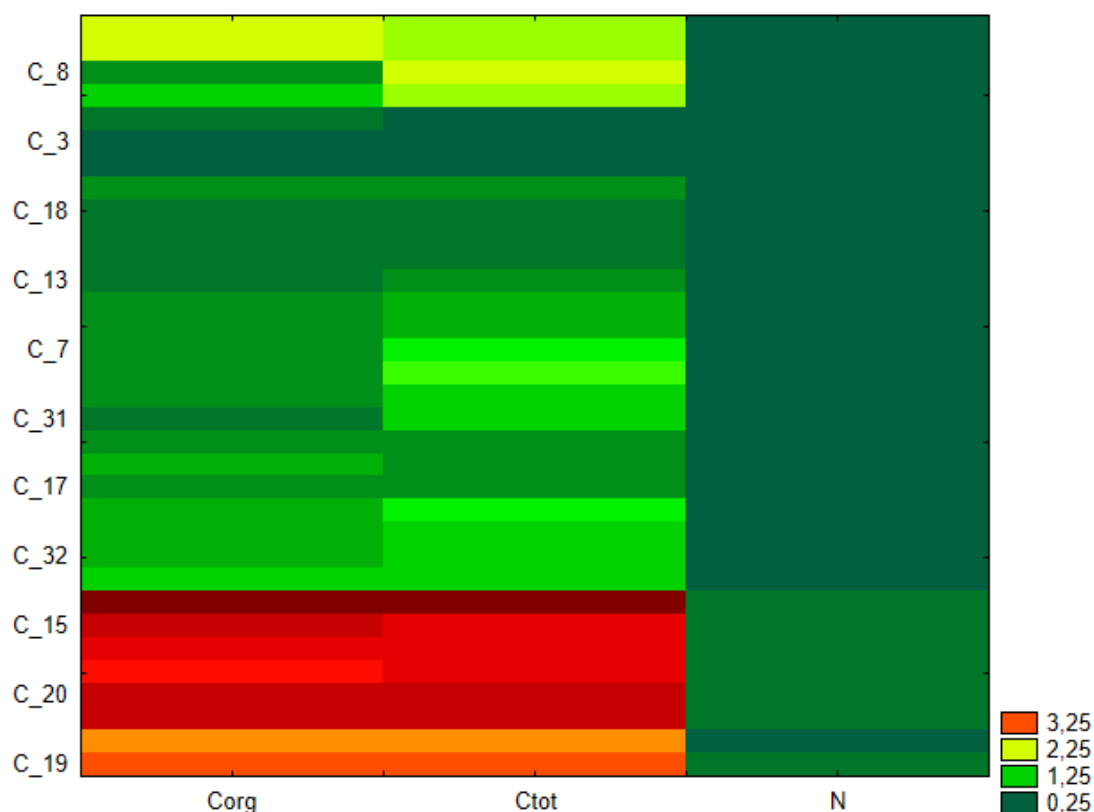
Proměnná	Organický C	Celkový C	N
Organický C	1,00000	0,961240	0,936829
Celkový C		1,00000	0,908434
N			1,00000



Obrázek 42: Graf CA analýzy obsahu organického a celkového uhlíku a dusíku

Z klastrové analýzy ve výše uvedeném grafu je patrné, že mezi vzorky lze najít vzájemné podobnosti v obsahu uhlíku a dusíku (např. vzorky Sib 1 a Sib 16 spolu mají podobné obsahy sledovaných prvků).

Všechny vzorky lze rozdělit podle obsahu také do dvou velkých skupin A (vzorky Sib 30,29,20,21,15,19,9 a 5) ostatní vzorky spadají do skupiny B, kdy podobné rozdělení vzorků bylo také potvrzeno metodou PCA.



Obrázek 43: Rozložení obsahu organického a celkového uhlíku a dusíku

Z analýzy celkového obsahu sledovaných prvků v tabulce v příloze je vidět, že minimální hodnota pro organický uhlík je 0,059 % (Sib 4) a maximální obsah je 4,87 % (Sib 5). Minimální hodnota pro celkový uhlík je 0,054 % (Sib 4) a maximální obsah je 4,86 % (Sib 5). Minimální hodnota pro dusík je 0,021 % (Sib 4) a maximální obsah je 0,46 % (Sib 19),

Z výše uvedeného grafu je vidět, že vzorky lze rozdělit do 4 kategorií podle obsahu:

- A. 1 tmavě zelená do 0,25 (velmi nízký obsah)
- B. 2 světle zelená od 0,25 do 1,25 (nízký obsah)
- C. 3 žlutozelená od 1,25 do 2,25 (střední obsah)
- D. 4 červená od 2,25 do 3,25 a výše (vysoký obsah)

V případě organického uhlíku do kategorie A spadají vzorky Sib 3 a 4 do kategorie B řadíme vzorky Sib 2, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 17, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 31, 32 a 33, do kategorie C spadají vzorky Sib 1 a 16 a do kategorie D řadíme vzorky Sib 5, 9, 15, 19, 20, 21, 29 a 30.

V případě celkového uhlíku do kategorie A spadají vzorky Sib 2, 3 a 4, do kategorie B řadíme vzorky Sib 6, 10, 11, 13, 14, 17, 18, 23, 25, 26, 27, 28, 31, 32 a 33, do kategorie C spadají vzorky Sib 1, 7, 8, 12, 16, 22 a 24 a do kategorie D řadíme vzorky Sib 5, 9, 15, 19, 20, 21, 29 a 30.

V případě dusíku do kategorie A spadají vzorky Sib 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 17, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 31, 32 a 33 do kategorie B řadíme vzorky Sib 5, 15, 16, 19, 20, 21, 29 a 30 do kategorie C a D se žádné vzorky nezařadily.

6. ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala analýzou půdních vzorků metodou infračervené spektroskopie Fourierovy transformace (FTIR), která je vhodná pro detailní analýzu půd, přičemž půdní vzorky mají velice složitou matici, což se projeví v rozdílných infračervených spektrech. Půdní vzorky byly analyzovány metodou zeslabené úplné odrazivosti (ATR), a metody difuzní odrazivosti (DRIFT).

Infračervená spektra půdních vzorků jsou složitá, a proto je jejich interpretace náročná a komplikovaná. V práci jsou porovnány metody difuzní odrazivosti (DRIFT) a zeslabené úplné odrazivosti (ATR) pro analýzu půd a v rámci této práce bylo proměřeno 33 vzorků sibiřských půd s různým obsahem uhlíku a dusíku.

Z analýz naměřených infračervených spekter vyplynulo, že pro půdní vzorky je vhodnější použití metody difuzní odrazivosti (DRIFT), které poskytují komplexnější a bohatší spektra. Byl také zjištěn vztah mezi organickým uhlíkem, celkovým uhlíkem a dusíkem v půdách. V diskuzi a experimentální části práce byly vytvořeny regresní závislosti obsahu uhlíku a dusíku s velice výbornými korelačními koeficienty r kolem hodnoty 0,9, pouze vzorek Sib 19 byl odlehlý. Avšak po vyloučení tohoto vzorku bylo možné pozorovat zlepšení korelačních koeficientů.

Další částí práce se věnovala interpretaci naměřených infračervených spekter, nalezení charakteristických oblastí, které byly použity pro vytvoření validačních modelů v software OPUS 8.1 metodou Quant 2, v které byly využity naměřená spektra a příslušné obsahy uhlíku a dusíku.

Nejlepší koeficienty determinace a RMSCEV byly získány u modelů pro vzorky které byly naměřeny metodou difuzní odrazivosti (DRIFT) a z toho vyplývá, že metodu difuzní odrazivosti (DRIFT) lze považovat za vhodnější pro analýzu půd než metodu zeslabené úplné odrazivosti (ATR).

S využitím multivariační analýzy bylo zjištěno, že mezi vzorky lze najít vzájemné podobnosti v obsahu uhlíku a dusíku, a že všechny vzorky lze rozdělit podle obsahu do dvou velkých skupin. Nejvyšší obsah sledovaných prvků vykazují vzorky Sib 5, 9, 15, 19, 20, 21, 29 a 30.

Diplomová práce potvrdila využitelnost ATR a DRIFT metody FTIR pro půdní matrice, a bylo potvrzeno, že metoda DRIFT je pro infračervenou analýzu půd vhodnější.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

7.1. Literární zdroje

- [1] NORTCLIFF, S., et al. Soil, 1. Definition, function, and utilization of soil. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.
- [2] KALEV, S. D.; TOOR, G. S. The Composition of Soils and Sediments. In: *Green Chemistry*. Elsevier, 2018
- [3] McKENDRY, P. (2019). SOIL CLASSIFICATION Definition.
- [4] CHESWORTH, W. Encyclopedia of soil science. Dordrecht, Netherlands: Springer, 2008. *Encyclopedia of earth sciences series* (Springer (Firm)). ISBN 978-1-4020-3994-2.
- [5] NĚMEČEK, J. Jednotná klasifikace půd. *Rostl. Výr*, 2002
- [6] HILLEL, D. Soil in the environment: crucible of terrestrial life. *Boston: Elsevier/Academic Press*, 2008. ISBN 978-0-1234-8536-6.
- [7] SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. Oxford university press, 2008.
- [8] GIESEKING, J. E. (ed.). *Soil Components: Vol. 2: Inorganic Components*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [9] ROBERTS, B.; HASKINS, P. G.; MURPHY, B. M. 'The Health of the World's Land: A Perspective,''. In: *7th ISCO Conference Sydney, Proc.* 1992.
- [10] BUCKMAN, H. O.; BRADY, N. C. *The nature and properties of soils*. Macmillan, 1922.
- [11] AUBERT, H.; PINTA, M. *Trace elements in soils*. Elsevier, 1980.
- [12] SPARKS, D. L. *Environmental soil chemistry*. Elsevier, 2003
- [13] COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *Journal of Hazardous Materials*, 2007
- [14] PICCOLO, A.; PIETRAMELLARA, G.; MBAGWU, J. S. C. Use of humic substances as soil conditioners to increase aggregate stability. *Geoderma*, 1997
- [15] BLACK, Ch. A.; EVANS, D. D.; WHITE, J. L. *Methods of soil analysis: chemical and microbiological properties*. ASA, 1965.
- [16] AESCHT, E.; FOISSNER, W. Effects of mineral and organic fertilizers on the microfauna in a high-altitude reforestation trial. *Biology and Fertility of Soils*, 1992
- [17] LAL, R.; STEWART, B. A. Soil degradation: A global threat. *Advances in Soil*, 1990.
- [18] OLDEMAN, L. Roel. Global extent of soil degradation. *ISRIC*, 1992
- [19] LOMBORG, B. *The skeptical environmentalist: measuring the real state of the world*. Cambridge: Cambridge University Press, 2003
- [20] GACGC. World in Transition: The Threat to Soils. *Annual Report*, 1994.

- [21] WATSON, R. T.; ZINYOWERA, M. C.; MOSS, R. H. *Climate change 1995. Impacts, adaptations and mitigation of climate change: Scientific-technical analyses*. 1996.
- [22] HOFMEISTER F., Arch. Exp. Pathol. Pharmakol. (Leipzig), 1888
- [23] VOPRAVIL, J., et al. Vývoj a degradace půd v podmínkách očekávaných změn klimatu. *Voda v krajině, Lednice*, 2010
- [24] PIETRI, J. A.; BROOKES, P. C. Relationships between soil pH and microbial properties in a UK arable soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 2008, 40.7: 1856-1861.
- [25] NEMEROW, N. L.; AGARDY, F. J.; SALVATO, J. A. *Environmental engineering: water, wastewater, soil and groundwater treatment and remediation*. John Wiley & Sons, 2009.
- [26] VORONEY, R. P.; HECK, R. J. The soil habitat. In: *Soil microbiology, ecology and biochemistry*. 2007
- [27] ALBAIGÉS, J. Pradyot Patnaik, *Handbook of environmental analysis: Boca Raton, FL, USA, CRC Press*, 2010, 786 pp., 139.80 USD (hardback), ISBN 978-1-4200-6581-7. 2013.
- [28] RAPHAEL, L. Application of FTIR spectroscopy to agricultural soils analysis. *Fourier Transforms—New Analytical Approaches and FTIR Strategies*, 2011
- [29] ZIMMERMANN, M.; LEIFELD, J.; FUHRER, J. Quantifying soil organic carbon fractions by infrared-spectroscopy. *Soil Biology and Biochemistry*, 2007
- [30] ROSSEL, R. V., et al. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma*, 2006
- [31] TIESSEN, H.; CUEVAS, E.; CHACON, P. The role of soil organic matter in sustaining soil fertility. *Nature*, 1994
- [32] ANTIL, R. S.; SINGH, M. Effects of organic manures and fertilizers on organic matter and nutrients status of the soil. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 2007
- [33] SMITH, J. L.; MCNEAL, B. L.; CHENG, H. H. Estimation of soil microbial biomass: an analysis of the respiratory response of soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 1985
- [34] SCHMUGGE, T. J.; JACKSON, T. J.; MCKIM, H. L. Survey of methods for soil moisture determination. *Water Resources Research*, 1980
- [35] BROWN, D. J., et al. Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 2006
- [36] MARGENOT, A. J., et al. IR Spectroscopy, soil analysis applications. 2017
- [37] BONEWITZ, R. L. Gem and Mineral: The Definitive Guide to Rocks. *Minerals, Gems and Fossils, New York, New York: Dorling-Kindersley Limited*, 2005
- [38] FARMER, V. C. The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society, London. *Mineralogical Society Monograph*, 1974
- [39] NDLOVU, B., et al. A preliminary rheological classification of phyllosilicate group minerals. *Minerals Engineering*, 2014
- [40] KAHLE, M.; KLEBER, M.; JAHN, R. Retention of dissolved organic matter by phyllosilicate and soil clay fractions in relation to mineral properties. *Organic Geochemistry*, 2004

- [41] GLOTCH, T. D.; ROSSMAN, G. E. R.; AHARONSON, O. Mid-infrared (5–100 μm) reflectance spectra and optical constants of ten phyllosilicate minerals. *Icarus*, 2007
- [42] KOJI, W. Allophane and imogolite. *Minerals in soil environments*, 1989
- [43] DAHLGREN, R. A. Quantification of allophane and imogolite. *Quantitative methods in soil mineralogy*, 1994
- [44] HSU, P. H. Aluminum hydroxides and oxyhydroxides. *Minerals in soil environments*, 1989
- [45] SMITH, J.; SMITH, P.; ADDISCOTT, T. Quantitative methods to evaluate and compare soil organic matter (SOM) models. In: *Evaluation of soil organic matter models*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1996
- [46] SCHNITZER, M.. Soil organic matter—the next 75 years. *Soil science*, 1991
- [47] SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. (ed.). *Soil organic matter*. Elsevier, 1975
- [48] TATE III, R. L., et al. *Soil organic matter. Biological and ecological effects*. 1987
- [49] GÜNZLER, H.; GREMLICH, H. U. IR spectroscopy. An introduction. 2002
- [50] STUART, B. Infrared spectroscopy. *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, 2000
- [51] GE, Y.; THOMASSON, J. A.; MORGAN, C. L. S. Mid-infrared attenuated total reflectance spectroscopy for soil carbon and particle size determination. *Geoderma*, 2014
- [52] LINKER, R. Soil classification via mid-infrared spectroscopy. In: *International Conference on Computer and Computing Technologies in Agriculture*. Springer, Boston, MA, 2007
- [53] CAÑASVERAS, J. C., et al. Estimation of aggregate stability indices in Mediterranean soils by diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 2010
- [54] NGUYEN, T. T.; JANIK, L. J.; RAUPACH, M. Diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy in soil studies. *Soil Research*, 1991
- [55] KAISER, K., et al. Dissolved organic matter sorption on sub soils and minerals studied by ^{13}C -NMR and DRIFT spectroscopy. *European Journal of Soil Science*, 1997
- [56] PRŮCHOVÁ, K. Vibrační spektroskopie ve farmaceutické analýze. 2012.
- [57] SILA, A. M.; SHEPHERD, K. D.; POKHARIYAL, G. P. Evaluating the utility of mid-infrared spectral subspaces for predicting soil properties. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2016, 153: 92-105.
- [58] ZORNOZA, R., et al. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 2008, 40.7: 1923-1930.
- [59] PROKOPEC, V., Postup při interpretaci vibračních spekter neznámého vzorku, VŠCHT, 2017

7.2. Internetové zdroje a návody k přístrojům

- 1W. Runoff Processes: International Edition: Soil Texture Classification [online]. Copyright © 2020 [cit. 07.07.2020].
Dostupné z: https://portal.chmi.cz/files/portal/docs/poboc/CB/runoff_cz/navmenu.php_tab_1_page_4.1.0.htm
- 2W. Půda: druhy půdy. Půdní vlastnosti [online]. Copyright © 2020 [cit. 07.07.2020].
Dostupné z: <https://cs.play-azlab.com/obrazovanie/90191-grunt-vidy-gruntov-harakteristiki-gruntov.html>
- 3W. Elektromagnetické spektrum [online]. Copyright © 2020 [cit. 09.07.2020].
Dostupné z: <https://www.paladix.cz/clanky/co-to-je-a-jak-se-chova-infracervene-zareni.html>
- 4W. Fyzikální základy [online]. Copyright © 2020 [cit. 09.07.2020].
Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/3443487/>
- 5W. Infračervená spektrometrie [online]. Copyright © 2020 [cit. 09.07.2020].
Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected>
- 6W. The FT-IR Diffuse Reflectance Sample Handling Technique for Polymers[online]. Copyright © 2020 [cit. 09.07.2020].
Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/blog/materials/catch-my-drifts/>
- 7W. Techniky měření a interpretace IČ a Ramanových spekter (základy vibrační spektroskopie trochu jinak) Copyright © 2020 [cit. 09.07.2020]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/40484494-Techniky-mereni-a-interpretace-ic-a-ramanovych-spekter-zaklady-vibracni-spektroskopie-trochu-jinak.html>
- 8W. IR Gas Analysis: An On-Line Primer Copyright © 2020 [cit. 09.07.2020]. Dostupné z: <http://www.gascell.com/htmls/primer.htm>
- 9W. Rapid Analysis of Polymeric Materials Using FT-IR Spectrometry Copyright © 2020 [cit. 09.07.2020]. Dostupné z: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5957>
- 10W. MA, F., C. W. DU, J. M. ZHOU a Y. Z. SHEN.
Investigation of soil properties using different techniques of mid-infrared spectroscopy. European Journal of Soil Science [online]. 2019, 70(1), 96-106 [cit. 2020-04-13]. DOI: 10.1111/ejss.12741. ISSN 13510754. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/ejss.12741>
- 11W. Compact FT-IR Spectrometer ALPHA II Copyright © 2020 [cit. 09.07.2020].
Dostupné z: <https://www.bruker.com/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/ft-ir-routine-spectrometers/compact-ftir-alpha-ii.html>

8. PŘÍLOHY

Příloha č. 1: Tabulka analýzy organického a celkového uhlíku a dusíku v %

č.vzorku	C org %			N %			C celkový %		
	1. měření	2. měření	průměr	1. měření	2. měření	průměr	1. měření	2. měření	průměr
1	2,1770	2,0380	2,1075	0,0936	0,1031	0,0983	1,8420	1,9060	1,8740
2	0,3628	0,2397	0,3013	0,0209	0,0212	0,0210	0,2479	0,2120	0,2300
3	0,0896	0,1401	0,1149	0,0265	0,0260	0,0263	0,0642	0,0660	0,0651
4	0,0525	0,0669	0,0597	0,0162	0,0254	0,0208	0,0600	0,0476	0,0538
5	4,8330	4,9240	4,8785	0,3671	0,3452	0,3561	4,8910	4,8270	4,8590
6	0,5190	0,5194	0,5192	0,0688	0,0686	0,0687	0,5521	0,5388	0,5455
7	0,5463	0,5562	0,5513	0,0703	0,0737	0,0720	1,3560	1,3210	1,3385
8	0,5012	0,5327	0,5170	0,0638	0,0633	0,0636	2,0650	2,0360	2,0505
9	2,9520	3,0120	2,9820	0,2015	0,2051	0,2033	2,9950	2,9850	2,9900
10	0,4279	0,4416	0,4348	0,0494	0,0498	0,0496	0,4001	0,4035	0,4018
11	0,7487	0,7319	0,7403	0,0593	0,0589	0,0591	0,7236	0,6785	0,7011
12	0,5566	0,5686	0,5626	0,0494	0,0490	0,0492	1,6160	1,5870	1,6015
13	0,3312	0,4003	0,3658	0,0267	0,0424	0,0345	0,6779	0,7075	0,6927
14	0,4099	0,4227	0,4163	0,0416	0,0412	0,0414	0,3512	0,3399	0,3456
15	3,8820	3,6790	3,7805	0,3199	0,3311	0,3255	3,6990	3,7100	3,7045
16	2,0100	2,0520	2,0310	0,1538	0,1586	0,1562	1,8930	1,9580	1,9255
17	0,6394	0,7161	0,6778	0,0359	0,0384	0,0372	0,5725	0,5909	0,5817
18	0,4404	0,4686	0,4545	0,0374	0,0501	0,0437	0,4568	0,4986	0,4777
19	3,0150	3,0550	3,0350	0,4545	0,4625	0,4585	3,0324	2,979	3,0057
20	3,9630	3,9650	3,9640	0,3423	0,3533	0,3478	3,9550	4,0420	3,9985
21	3,8730	3,7880	3,8305	0,2884	0,2902	0,2893	3,8750	3,8780	3,8765
22	0,8512	0,8646	0,8579	0,0795	0,0814	0,0805	1,2580	1,3040	1,2810
23	1,1060	1,1560	1,1310	0,1140	0,1131	0,1136	1,2080	1,1870	1,1975
24	1,1980	1,2160	1,2070	0,1069	0,1068	0,1069	1,9980	1,9400	1,9690
25	0,5335	0,5266	0,5301	0,0675	0,0636	0,0656	0,8363	0,8367	0,8365
26	0,6052	0,6275	0,6164	0,0673	0,0579	0,0626	1,1350	1,1260	1,1305
27	0,5182	0,5307	0,5245	0,0552	0,0556	0,0554	0,8366	0,8426	0,8396
28	0,8233	0,8448	0,8341	0,0925	0,0886	0,0906	1,2010	1,2050	1,2030
29	3,6050	3,5800	3,5925	0,3096	0,3058	0,3077	3,7200	3,6440	3,6820
30	3,4680	3,4710	3,4695	0,2900	0,2925	0,2913	3,5710	3,5980	3,5845
31	0,4917	0,4883	0,4900	0,0499	0,0385	0,0442	1,1630	1,1620	1,1625
32	0,8198	0,8523	0,8361	0,0719	0,0740	0,0730	1,0020	1,0100	1,0060
33	0,7573	0,7906	0,7740	0,0790	0,0765	0,0777	0,7386	0,7362	0,7374