



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

VLIV ÚPRAVY PŮDNÍCH VZORKŮ A METOD STANOVENÍ NA KONCENTRACI TĚŽKÝCH KOVŮ

IMPACT OF SOIL SAMPLES TREATMENT AND USED MEASUREMENT METHODS ON HEAVY METALS CONCENTRATIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Marek Kejík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Hajzler

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1599/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Marek Kejík**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Jan Hajzler**

Název bakalářské práce:

Vliv úpravy půdních vzorků a metod stanovení na koncentraci těžkých kovů.

Zadání bakalářské práce:

Tato bakalářská práce se bude zabývat stanovením těžkých kovů v půdních vzorcích. Důraz bude kladen na úpravu vzorků před měřením a posouzení vhodnosti vybraných analytických metod. Tyto parametry mají nezanedbatelný vliv na výsledné stanovení koncentrace těžkých kovů, což je klíčové z hlediska recyklace či rekultivace znečištěných půdních zemin.

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

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

Marek Kejík
student(ka)

Ing. Jan Hajzler
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce si klade za cíl prozkoumat možnosti úpravy půdních vzorků a srovnání vhodnosti vybraných analytických metod analýzy pro stanovení koncentrace těžkých kovů. Bylo vybráno 7 referenčních certifikovaných materiálů rozličných druhů půd a jeden vzorek půdy z rekreační oblasti nacházející se v Brně.

Každý vzorek půdy byl podroben třem různým úpravám. Jedná se o metodu tavení do roztoku, rozklad v lučavce královské a vodný výluh. Všechny takto upravené vzorky byly následně podrobeny analytickým metodám stanovení koncentrace, konkrétně byly použity metody ICP-OES a GF-AAS.

Pro posouzení vhodnosti vybraných metod úpravy půdních vzorků a analytických metod stanovení byly vybrány 4 nejvíce rizikové prvky, a to arsen, kadmium, měď a olovo. Naměřené koncentrace byly porovnány s referenčními hodnotami půdních vzorků. Závěrem byla posuzována vhodnost kombinací různých postupů úpravy vzorku a vybraných metod analytického stanovení obsahu stanovovaných prvků z půdních vzorků.

ABSTRACT

This bachelor thesis aims to explore the possibilities of treatment of soil samples and compare the suitability of selected analytical methods of analysis for determining the concentration of heavy metals. 7 reference certified materials of various soil types and one soil sample from the recreational area located in Brno were selected.

Each soil sample was subjected to three different treatments. It is a method of melting into a solution, decomposition in aqua regia and aqueous extract. All thus treated samples were subsequently subjected to analytical methods for determining the concentration, specifically the ICP-OES and GF-AAS methods were used.

To assess the suitability of selected methods of treatment of soil samples and analytical methods of determination, the 4 most risky elements were selected, namely arsenic, cadmium, copper and lead. The measured concentrations were compared with reference values of soil samples. Finally, the suitability of combinations of different sample preparation procedures and selected methods of analytical determination of the content of determined elements from soil samples was assessed.

KLÍČOVÁ SLOVA

Těžké kovy, půda, kontaminace, vodný výluh, tavení do roztoku, rozklad v lučavce královské, ICP-OES, AAS

KEYWORDS

Heavy metals, soil, contamination, aqueous extract, melting into solution, decomposition in aqua regia, ICP-OES, AAS

KEJÍK, Marek. *Vliv úpravy půdních vzorků a metod stanovení na koncentraci těžkých kovů*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131746>.
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.
Vedoucí práce Jan Hajzler.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že jsem všechny použité literární zdroje správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu práce Ing. Janu Hajzlerovi za skvělé vedení a paní Janě Drlíkové, PaedDr. za všechnen čas a úsilí obětované přípravě našeho ročníku na vysokou školu.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1	Půda.....	8
2.1.1	Definice a typy půd	8
2.1.2	Kritéria znečištění půdy	9
2.2	Těžké kovy	10
2.2.1	Význam sledování těžkých kovů.....	10
2.2.2	Limity výskytu těžkých kovů	11
2.2.3	Zacházení s odpadem	12
2.2.4	Výskyt sledovaných prvků	13
2.2.5	Toxicita sledovaných prvků	15
2.2.6	Interakce organické hmoty s těžkými kovy.....	15
2.3	Úprava půdních vzorků pro stanovení těžkých kovů	15
2.3.1	Vzorkování	15
2.3.2	Vodný výluh.....	17
2.3.3	Tavení do roztoku kyseliny dusičné.....	17
2.3.4	Rozklad termálním ohřevem v lučavce královské	17
2.3.5	Extrakce v uzavřeném systému s mikrovlnným ohřevem.....	18
2.3.6	Výluh v 2M HNO ₃	18
2.4	Metody analýzy	18
2.4.1	Atomová absorpční spektrometrie	18
2.4.2	Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu	20
2.5	Statistika.....	21
2.5.1	Normální rozdělení.....	22
2.5.2	Poissonovo rozdělení.....	22
2.5.3	Laplaceovo rozdělení	22
2.5.4	Rovnoměrné rozdělení	22
2.5.5	Exponenciální rozdělení	23
3	CÍLE PRÁCE	26
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
4.1	Vzorky použité pro stanovení	27
4.1.1	Seznam vzorků	27
4.1.2	Použité přístroje a chemikálie	27
4.1.3	Referenční hodnoty obsahů rizikových prvků ve vzorcích	28
4.2	Postupy příprav vzorků	29
4.2.1	Příprava vzorků tavením do roztoku kyseliny dusičné	29

4.2.2	Příprava vzorků termickým rozkladem v lučavce královské	30
4.2.3	Příprava vzorků vodným výluhem	30
4.2.4	Odběr vlastního vzorku	30
5	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	31
5.1	Elementární analýza certifikovaných vzorků	31
5.2	Stanovení krystalických fází	32
5.3	Diskuse k naměřeným koncentracím olova	32
5.4	Diskuse k naměřeným koncentracím mědi	34
5.5	Diskuse k naměřeným koncentracím arsenu	35
5.6	Diskuse k naměřeným koncentracím kadmia.....	36
5.7	Diskuse k metodě úpravy vzorku vodným výluhem.....	37
5.8	Komentář k analýze vlastního vzorku	38
6	ZÁVĚR.....	39
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	40
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	43
9	PŘÍLOHY.....	44

1 ÚVOD

Téma ochrany životního prostředí nabývá v posledních letech na pozornosti jak z pozice odborných pracovníků, tak z pozice laiků. V tomto kontextu je nejvíce probíraným tématem kontaminace ovzduší. Neméně důležité je však zabývat se také kontaminací půd a zemin.

Kontaminaci půd a zemin způsobuje více faktorů, od průmyslu, přes zemědělství, skládky až po osobní či nákladní dopravu. Tyto zdroje kontaminace neustále trvají, proto je nutné se touto problematikou zabývat. Se znečištěnými půdami je nutno speciálně zacházet dle platných vyhlášek. Pro posouzení zacházení s kontaminovanými půdami je proto klíčové stanovení nebezpečných látek v zemině.

Správné složení půdy je hlavním prekurzorem zdravých a požitelných potravin. Produkce potravin a surovin založená na setbě v půdním profilu je esenciální pro pokrytí stravovacích potřeb lidstva. Zde nastává riziko, kdy kontaminanty ze zemědělské půdy mohou přecházet do pěstovaných plodin a následně se konzumací mohou dostávat do lidského organismu. V organismu se pak tyto škodlivé látky mohou kumulovat a tím následně vyvolat chronické zdravotní problémy

Půda je také nedílnou součástí koloběhu vody na Zemi, její kontaminace rozpustnými nebezpečnými látkami v půdách, které obsahují značné zásoby sladké vody, by byla devastující. Z toho důvodu je velmi důležité sledovat chemické složení a jednotlivé vlastnosti půdy.

Pro detekci chemického znečištění byla vyvinuta řada metod úpravy a následného stanovení obsahu rizikových látek. Smyslem této práce bude literární rešerše a výběr nejpoužívanějších způsobů úprav půdních vzorků a metod stanovení koncentrace látek v půdě a posouzení vhodnosti vzájemných kombinací těchto metod.

2 TEORETICKÁ ČÁST

V teoretické části této práce budou definovány základní pojmy, ze kterých práce vychází, tedy půda a těžké kovy. Dále budou popsány výskyty jednotlivých zkoumaných prvků a metody používané při stanovení těchto prvků.

2.1 Půda

Půdu lze definovat více způsoby podle jistých kritérií, například podle stupně vývoje nebo podle typu a zastoupení agregátů. Obecně půdou označujeme heterogenní systém nejsvrchnější vrstvy zemské kůry. Jiná definice půdy se zaměřuje na chemické složení půdy. Půda je soubor anorganických i organických látek, půdní vlhkosti, půdního vzduchu a půdních organismů.

2.1.1 Definice a typy půd

Půda je tvořena regolitem; což jsou přeměněné minerály a horniny, jílové materiály a jiné; vodou, vzduchem a organickou hmotou. Půda je nedílnou součástí životního prostředí, plní řadu nezbytných funkcí, mezi něž patří schopnost zadržovat vlhkost a podzemní vodu umožňující cirkulaci vody v rámci zemských sfér. Také tvoří ideální prostředí pro růst a vývoj rostlin a organismů, čímž se stává základem potravního řetězce.

Půda vzniká procesem zvaným pedogeneze. Jde o proces časově náročný, konečné složení půdy je výsledkem mnoha let zvětrávání hornin a působení organismů na půdotvorný substrát. Právě díky přítomnosti půdotvorných činitelů (organismy) může půda zastávat všechny své funkce. Tyto procesy bývají různorodé, mohou tedy vznikat více či méně heterogenní systémy, které je poté náročné kategorizovat. Z tohoto důvodu existuje více druhů dělení půd. Půdy můžeme takto členit na základě stupně vývoje (pedogeneze), zastoupení organické složky, typu vyskytujících se půdních horizontů nebo druhu zrnitosti [1].

Půdy na území České republiky nejčastěji kategorizujeme pomocí dvou klasifikačních systémů, dle Nováka a dle Kopeckého. Jednotlivé kategorie nalezneme v tabulce 1.

Tabulka 1: Rozdělení typů půd na základě obsahu jílnatých částic dle Nováka [2]

Typ	Subtyp	Obsah jílnatých částic (%)
Těžké půdy	Jíl	>75
	Jílovitá	60–75
	Jílovitohlinitá	45–60
Středně těžké půdy	Hlinitá	30–45
	Písčitolhlinitá	20–30
Lehké půdy	Hlinitopísčítá	10–20
	písčítá	0–10

Další možností rozdělení půd je dělení dle tzv. referenčních tříd, jde o zahraniční klasifikační systém. Mezi základní typy půd, které můžeme nalézt na území České republiky, patří:

Kambizemě: Nejvíce rozšířený typ půdy na Moravě a ve Slezsku.

Černozemě: Jde o subtyp černosolu s výrazným kalcickým horizontem.

Hnědozemě: Vzniká zvětráváním vápenců a karbonátovosilikátových hornin.

Fluviszemě: Vzniká z nivních sedimentů, které vznikají plným vodním nasycením sedimentu při záplavách [1].

Jednotlivé typy půd se také liší svým prvkovým složením, obecně jsou ale půdy tvořeny až ze 49 % kyslíkem, 33 % křemíkem, zbytek je tvořen především kovy.

2.1.2 Kritéria znečištění půdy

Obecně označujeme polutantem půdy každou látku, která narušuje některou funkci půdy jakožto složku životního prostředí. Nejvýznamnější kontaminanty rozdělujeme na anorganické, organické a radioaktivní.

Základní proces, kterým se do půdy dostávají látky schopné reakcí, je zvětrávání matečné horniny. Při tomto procesu, v závislosti na typu, vznikají jílové nebo pískovité materiály a roztoky solí. Tímto způsobem se velmi často dostávají kovy obsažené v horninách do půdního systému [1,3].

Důležitou složkou půdy je půdní roztok. Je tvořen srážkovou vodou, podzemní vodou, která se do půdního profilu dostává kapilárním vztlínáním a dále rozpustnými komponenty, vzduchem, hydroxidy, dusičnany a jinými látkami. Voda je primárním nosičem a přenašečem všech látek v půdním profilu, tedy i sloučenin obsahujících těžké kovy. Mohou se takto šířit ve formě hydrogenuhličitanů nebo dusičnanů [1].

Jednou z vlastností půdy, která má vliv na transport kovů, je pH. Přírodním faktorem, který ovlivňuje pH půdy, je přítomnost organické hmoty. Ke kyselější půdní reakci dochází při kyselých deštích nebo hnojení fyziologicky kyselými hnojivy. Zásaditá půdní reakce je způsobená zvýšeným obsahem uhličitanu vápenatého, k čemuž dochází při vápnění půd. Změna pH se může projevit v rostlinách například snížením koncentrace mědi, železa, manganu a zinku [4]. Půdní reakce také ovlivňuje míru zvětrávání hornin, což je jedna z hlavních příčin výskytu kovů v půdě.

Půda také vykazuje pufrační vlastnosti. Nejvýznamnější pufrační systém v půdách je půdní humus, respektive huminové kyseliny, kyselina uhličitá a kyselina křemičitá. Jde o slabé kyseliny a spolu se svými solemi tlumí výkyvy pH půdy. Podobně působí například jílové materiály, avšak s podstatně nižším účinkem [1].

Další vlastností je sorpce. Jde o schopnost půdy poutat různé látky z disperzního prostředí. Tímto způsobem se mohou kovy přenášet z půdního roztoku například do organické hmoty půdy. Sorpce může probíhat několika základními mechanismy:

Mechanická sorpce: Mechanické zadržování jemných částic v pórech.

Fyzikální sorpce: Zde se uplatňují povrchové jevy na fázovém rozhraní. Dochází ke zvětšení koncentrace molekul na povrchu pevné fáze.

Chemická sorpce: Váže ionty v adsorpčních pórech.

Biologická sorpce: Je selektivní, poutány jsou pouze ty prvky, které organismy potřebují.

Je dokumentováno, že mobilita kovů v půdách se značně mění s různými vlastnostmi, i když zachováme koncentraci daného kovu. Jedním ze způsobů, jak tyto vlastnosti popisujeme, je koeficient dělení (také distribuční koeficient) v půdách, viz rovnice 1. Jde o konvenční a efektivní způsob, jak porovnat chování kontaminantů v půdách o různých vlastnostech [5].

$$K_D = \frac{c_s}{c_r} , \quad (1)$$

kde c_s je koncentrace kovu v pevném podílu a c_r je koncentrace kovu v roztoku půdy (ve výluhu).

2.2 Těžké kovy

Obecně mezi těžké kovy řadíme všechny kovy se specifickou hmotností větší než $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Tuto vlastnost splňuje přes 40 kovů, avšak ne všechny představují riziko pro životní prostředí. Z toho důvodu se v poslední době užívá spíše termínu rizikové kovy, což lépe vyjadřuje jejich podstatu. Z hlediska fyzikálních a chemických vlastností se výrazně neliší od ostatních kovů, výjimkou je rtuť a její skupenství za normálních podmínek. Co je odlišuje, je jejich schopnost akumulace v životním prostředí a z hlediska půdy především rozpustnost jejich sloučenin v půdním roztoku [6].

2.2.1 Význam sledování těžkých kovů

Mezi rizikové kovy řadíme především rtuť, olovo, kadmium a arsen, které jsou pro životní prostředí velmi toxické, dále měď, zinek, chrom, mangan, železo, vanad, nikl a další. Všechny tyto kovy se přirozeně vyskytují jako součásti polymetalických rud. Tyto rudy jsou také primárním přírodním zdrojem znečištění těmito kovy. Avšak z hlediska ochrany životního prostředí přichází v úvahu spíše kontaminace lidskou činností, která je mnohonásobně závažnější a se kterou se příroda nedokáže vypořádat sama.

S rozvojem moderní techniky roste také produkce a spotřeba kovů. Ze zkoumaných kovů to platí především pro vanad, který byl dříve připravován pouze v laboratorním měřítku. Produkce ostatních vyjmenovaných kovů ale roste v posledních letech také, s tím jsou spjaté i větší produkce emisí a odpadů obsahujících toxické látky. Je velmi náročné a drahé implementovat do již zaběhnutých systémů výroby prvky snižující produkci emisí či nežádoucích odpadních látek.

Těžké kovy se ale nekumulují pouze v půdě. Dobře rozpustné sloučeniny se dostávají do rostlin a hub. Tímto způsobem kontaminují potravu pro zvěř i pro člověka. Maso zvířete pasoucího se rostlinami obsahujícími nežádoucí látky může být také kontaminované a nepoživatelné. Téma ochrany životního prostředí před kontaminací těžkými kovy je tedy aktuální [6,7].

2.2.2 Limity výskytu těžkých kovů

Schopnosti půdy tlumit jisté znečištění nejsou dostačující pro nadměrnou kontaminaci toxickými látkami například v okolí chemických závodů, továren zpracovávajících kovové rudy nebo elektráren. Tímto způsobem dochází nejdříve k lokální kontaminaci, která se může postupem času, v závislosti na mobilitě toxických sloučenin, rozšiřovat dále v systému. Z tohoto důvodu bylo nutné zavést jisté limity výskytu toxických látek v půdách. V závislosti na využití půdy můžeme tyto limity modifikovat. Půda určená pro zemědělskou setbu má velmi náročné požadavky na maximální koncentrace všech potenciálních kontaminantů.

Limitní koncentrace rizikových kovů pro zemědělské půdy zjištěné extrakcí lučavkou královskou stanovuje vyhláška č. 153/2016 Sb. ve znění pozdějších předpisů dle tabulky 2.

Tabulka 2: Maximální přípustné hodnoty koncentrací rizikových kovů v zemědělských půdách [8]

Prvky	Maximální přípustné hodnoty (mg·kg ⁻¹ sušiny)	
	Lehké půdy	Běžné půdy
As	15	20
Be	1,5	2
Cd	0,4	0,5
Co	20	30
Cr	55	90
Cu	45	60
Hg	0,3	0,3
Ni	45	50
Pb	55	60
V	120	130
Zn	105	120

Lehké půdy jsou půdy vzniklé na lehkých a chudých matečných horninách, jako například písky nebo štěrkopísky. Běžnými půdami se rozumí půdy písčitohlinité, jílovitohlinité a jílovité. Jde o převážnou část zemědělsky využívaných půd.

Nároky na maximální přípustné koncentrace kovů z rekreačních a obytných zemin nejsou tak vysoké. Pro srovnání je uvedena tabulka 3 s přípustnými koncentracemi pro tyto zóny.

Tabulka 3: Maximální přípustné hodnoty koncentrací rizikových kovů v obytných a rekreačních půdách [7,8]

Prvky	Maximální přípustné hodnoty (mg·kg ⁻¹ sušiny)	
	Obytná půda	Rekreační půda
As	70	100
Be	20	25
Cd	20	25
Co	300	350
Cr	500	800
Cu	600	1 000
Hg	10	15
Ni	250	300
Pb	300	50
V	450	500
Zn	2 500	3 000

2.2.3 Zacházení s odpadem

Vzorek půdy obsahující vyšší hodnoty obsahů těžkých kovů, než normou stanovené maximální přípustné hodnoty je považován za toxický a při jeho likvidaci je nutno s ním zacházet jakožto s toxickým odpadem. Postup zkoušky vzorku na obsahy toxických látek popisuje norma ČSN EN 12457-4 (83 8005) [9].

Postup následné likvidace toxických půd závisí na mísitelnosti odpadů. Nejdříve je potřeba vyhodnotit, jaké toxické sloučeniny půda obsahuje. Na základě toho lze vyhodnotit případnou reaktivitu přítomných sloučenin. Pro možné reakce je poté nutné vyhodnotit případný vývin tepla, který by mohl zapříčinit vznícení odpadu. Poté je možné odpad smísit s jinými odpady, pro které vyhovují tyto podmínky. Například půdy obsahující vysoké koncentrace těžkých kovů nemohou být při likvidaci smíseny s odpady podléhající biologickému rozkladu.

Maximální přípustné hodnoty koncentrací těžkých kovů v komunálních odpadech jsou vztahovány na vodní výluh a popisuje je tabulka 4 [10].

Tabulka 4: Maximální přípustné koncentrace těžkých kovů v komunálních odpadech, vztaženy na vodný výluh [10]

Prvek	Koncentrace (mg/l)
As	0,05
Ba	2
Cd	0,004
Cu	0,2
Ni	0,04
Pb	0,05
Zn	0,4

2.2.4 Výskyt sledovaných prvků

Těžké kovy se mohou do složek životního prostředí dostávat přirozeně nebo lidskou činností. V rámci industrializace a technologického pokroku můžeme pozorovat značný nárůst kontaminace sfér životního prostředí, která je často spojena s výrobou, hutním průmyslem a také například dopravou. Do půd se těžké kovy mohou dostat několika způsoby. Mezi hlavní patří usazování z ovzduší a transport vodou. Voda, jakožto složka půda, dodává rizikovým prvkům možnost mobility v půdách, tudíž jejich možnost zamořit větší celky při dostatečných koncentracích těchto kovů.

Kadmium se v půdách vyskytuje vzácně, průměrný obsah kadmia v půdě je 0,1–0,5 mg·kg⁻¹. Sloučeniny kadmia jsou pro půdu velmi toxické již při nízkých koncentracích. Nejvýznamnějším přírodním zdrojem jsou sopečné erupce.

Do půd se dostává například z hnojiv obsahujících kadmium nebo spalováním pohonných hmot a olejů. V prvním případě se dostává do půdy pomocí výluhu z odpadních hmot, v druhém se v atmosféře váže na prachové částice a takto je unášeno a schopno depozice do půdy či vody. Příčina vysoké toxicity kadmia spočívá ve schopnosti akumulovat v organismech, například v pšenici nebo v houbách [11].

Arsen se dostává do složek životního prostředí vlivem tavení arsenových rud a spalování fosilních paliv. Rudy zlata a uranu obsahují velké množství nežádoucího arsenu. Z toho důvodu jsou půdy v okolí revíru dřívější těžby zamořené arsenem a jeho sloučeninami. V České republice jsou to například oblasti Jáchymov a Horní Slavkov.

Dalším velmi častým způsobem je užívání pesticidů či fungicidů obsahujících arsen. Za normální výskyt arsenu v půdě se považuje koncentrace 5 mg·kg⁻¹. Ovšem již při koncentraci 40 mg·kg⁻¹ se stává toxický pro půdní organismy [5,12].

Olovo se ve značné míře vyskytuje v půdách zejména v okolí pozemních komunikací. Jde o důsledek spalování pohonných hmot obsahujících organokovové látky (tetraethylolovo) jakožto antidetonátory. Spalováním vzniká chlorid olovnatý, který se z ovzduší dostává do půdy. Kvůli tomuto jevu jsou části půd v těsné blízkosti pozemních komunikací nevhodné pro

zemědělskou setbu. Další způsoby, kterými se olovo uvolňuje do složek životního prostředí, jsou výroba akumulátorů a olovnatých skel nebo používání hnojiv obsahujících sloučeniny olova. Olovo se také vyskytuje přirozeně jako součást rud a hornin [13].

Měď se jako nežádoucí prvek v půdách vyskytuje především díky činnosti člověka. Přírodními zdroji výskytu mědi jsou sopečné erupce nebo lesní požáry. Nejvýznamnější zdroj kontaminace je však spalování fosilních paliv.

Podobně jako kadmium, měď se dokáže vázat na organické sloučeniny a jílovité částice v půdě, což způsobuje její akumulaci v horních vrstvách pedosféry. Je součástí některých druhů pesticidů. Při zpracování pevných odpadů a kalů se uvolňuje do půdní vody.

Zinek, podobně jako měď a další kovy, se vyskytuje v čistírenských kalech a odpadech. Do půd se dostává díky činnosti dolů a úpraven rud. Přirozeně se dostává do okolí zvětváním rud. Zinek se hojně vyskytuje v rudách a mořské vodě, jeho průměrný obsah v půdě je $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, v mořské vodě až $0,01 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Zinek je esenciální a biogenní prvek. Pro správný chod organismu je nutná nízká koncentrace tohoto kovu. Pouze při opravdu vysokých koncentracích se zinek stává toxickým a pro lidský organismus může představovat nebezpečí ve formě horečky z kovů [11].

Nikl se v půdách, vodstvu a ovzduší vyskytuje většinou zanedbatelně, primárním zdrojem znečištění tímto prvkem, respektive jeho sloučeninami, je spalování fosilních paliv. Přirozeně se do životního prostředí dostává sopečnými erupcemi nebo jako součást meteoritů.

V půdě se nikl váže na sloučeniny obsahující železo a mangan, které jsou často součástí sedimentů. Pro lidský organismus je nikl velmi toxický, vdechování par způsobuje rakovinu plic a sliznice.

Mangan je třetím nejrozšířenějším kovem na Zemi. Hlavními příčinami výskytu manganu v půdách je hutní a chemický průmysl, těžba manganových rud a spalování fosilních paliv. Kvůli malému druhotnému využití se recyklaci látek obsahujících mangan nevěnuje velká pozornost. Z toho důvodu mohou půdy obsahovat značné množství manganu, avšak limitní hodnoty manganu v půdě jsou vysoké (až $1 \text{ 800 mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny), proto tento kov nepředstavuje vážné nebezpečí znečištění [13,14].

Baryum se díky své vysoké afinitě ke kyslíku a k vodě prakticky nevyskytuje ve volné formě. Tato afinita také zapříčiňuje velkou toxicitu barya v půdách. Zdrojem kontaminace baryem může být uhličitán barnatý, jakožto návnada na otrávení hlodavců, nebo využití barya ve sklářství. Jde o nejrozšířenější kov zemské kůry [15].

Chrom se v půdě obecně vyskytuje v nízkých koncentracích. Volný chrom bývá součástí meteoritů, volně se v přírodě nevyskytuje. K jeho depozici dochází při úniku popílků při spalování uhlí nebo při výrobě barev, kde slouží jako antikoroziční přísada. Ke značné expozici chromu dochází při galvanické povrchové úpravě kovů. Obvykle se v půdě vyskytuje jako trojmocný chrom, který není toxický, výrazně toxický je však šestimocný chrom, způsobující rakovinu plic a tvorbu chromových vředů [7,16].

2.2.5 Toxicita sledovaných prvků

Těžké kovy se do půd dostávají především díky těžbě a zpracování rud, které tyto kovy, kromě jiných, obsahují. Různými procesy zpracování se tak jako vedlejší produkty dostávají do odpadních vod, které následně mohou prostupovat půdou a takto ji kontaminovat. Kontaminace složek životního prostředí rizikovými prvky je v současnosti vážný hygienický problém, neboť půdy obsahující sloučeniny těchto prvků kontaminují i vše, co v ní roste. V konečném důsledku jsou plody nepoživatelné a obiloviny nezpracovatelné.

Na rozdíl od organických odpadů, které v půdách dříve nebo později podléhají chemické degradaci, kovy nedegradují a kumulují se v povrchových vrstvách půdy. Část kovů se také váže s organickými látkami, čímž se mnohonásobně zvyšuje jejich toxicita [8].

Těžké kovy se v půdách šíří relativně pomalu, to ale neznamená, že je můžeme považovat za málo nebezpečné. Jejich toxicita se sice může projevit až po delším čase, avšak odstranit je je poté velmi obtížné.

Celková toxicita kovu pro organismus není dána celkovou koncentrací, ale spíš tím, do jaké míry je kov schopen pohybovat se a reagovat v rámci reakcí probíhajících v půdě. Proto i nízké koncentrace některých kovů mohou vážně narušit půdní organismy, pokud jsou zajištěny jisté podmínky pro jejich rozpouštění a sorpci [5].

2.2.6 Interakce organické hmoty s těžkými kovy

Organická hmota reaguje především s hydroxidy kovů a jílovými materiály za vzniku velmi různorodých sloučenin. Tyto organominerální komplexy mají vliv na biologickou aktivitu půdy. Tyto komplexy se na rozdíl od ostatních sloučenin, které tvoří těžké kovy, dobře rozpouští ve vodě, která je roznáší dál. Mohou se tímto způsobem dostat do podzemní vody nebo do prázdných pórů pevného podílu půdy [5].

2.3 Úprava půdních vzorků pro stanovení těžkých kovů

Pro konečné stanovení celkových koncentrací kovů v půdě je nutné analyzovaný vzorek podrobit třem fázím úpravy. Nejprve dochází ke vzorkování půdy. Volba typu vzorkování je pro dané odběrné místo velmi důležitá, jelikož jsou půdy značně heterogenní. Dále se odebraný vzorek připravuje k analýze některým ze způsobů přípravy, většinou jde o rozpouštění kovů za vzniku roztoku – analytu. Nakonec přichází samotná analýza vzorku vhodnou metodou [17].

2.3.1 Vzorkování

Každý zkoumaný vzorek půdy je nejdříve potřeba vhodným způsobem odebrat a připravit k analýze. Prvním a nejdůležitějším krokem celého postupu analýzy je vzorkování. Důležitost tohoto kroku analýzy spočívá v možné ovlivnitelnosti výsledku analýzy při nedostatečně precizním odběru. Proto je důležité při každém odběru dodržovat určité principy, které později zajistí reprodukovatelnost analýzy. Tabulka 5 obsahuje srovnání jednotlivých fází analýzy vzorků a jejich dopad na konečný výsledek.

Tabulka 5: Jednotlivé fáze analýzy a jejich vliv na stanovení [17]

Fáze	Podíl na variabilitě celkového výsledku
<ul style="list-style-type: none"> • příprava projektu, sestavení plánu odběru vzorků • vzorkování, přeprava a skladování vzorků 	92 %
<ul style="list-style-type: none"> • příprava vzorků k analýze 	7 %
<ul style="list-style-type: none"> • analýzy vzorků • (statistické) vyhodnocení vzorků 	1 %

Je tedy záhodno sestavit vhodný plán a schéma vzorkování pro dosažení relevantních výsledků. Způsob, kterým se nejčastěji odebírá vzorek půdy, je pomocí spirálových vrtáků nebo žlábkových sondýrek v hloubce orniční vrstvy, tedy 25–30 cm. Pro jednotlivé typy půd lze vybrat různé druhy odběrových zařízení a hloubku odběru. Je také nutné zvolit správný minimální počet odebíraných směsných vzorků. Tento počet se určuje v závislosti na velikosti plochy půdy, jak ukazuje tabulka 6.

Tabulka 6: Minimální počty odebíraných vzorků v závislosti na velikosti šetřené plochy [17]

Velikost šetřené plochy (ha)	Počet směsných vzorků
≤ 0,050 0	3
0,050 1–1,000 0	4
1,000 1–10,000 0	6
10,000 0–30,000 0	6 + 1 vzorek na každé 2 ha nad 10 ha
> 30,000 0	Individuální plán vzorkování

Vzorkováním tedy získáme reprezentativní podíl zkoumané půdy ve stavu vhodném pro přípravu na analýzu. Metod přípravy je několik, nejčastěji se pro stanovení kovů v půdách používá extrakce lučavkou královskou. Jsou takto stanoveny i normované hodnoty koncentrací těchto prvků. Při volbě typu přípravy bereme v potaz rozpustnost dané látky v rozpouštědle. Vzhledem k tomu, že se těžké kovy často vyskytují ve formě křemičitanů nebo primárních minerálů, je vhodné použít kyseliny nebo jejich směsi, které jsou schopné z takových minerálů prvky extrahovat.

2.3.2 Vodný výluh

Základní metodou přípravy pevných vzorků ke stanovení je vodný výluh. Jde o jednoduché louhování rozemleté pevné látky ve vodě, které dopomáhá míchání na třepačce. Tato metoda je normová a obecně použitelná pro extrakci látek rozpustných ve vodě nebo vytvářejících jakýkoliv typ vazby s vodným prostředím. Jde o metodu často poskytující pouze orientační výsledek. Poměr navážek při vodním výluhu je 1 : 10 (vzorek : voda). Vzorek se nechá na třepačce typu hlava-pata po dobu 24 hodin. Poté je proces vodného výluhu u konce a po zfiltrování pevného podílu je roztok připraven k analýze, jak popisuje norma ČSN EN 12457-4 [18].

2.3.3 Tavení do roztoku kyseliny dusičné

Další metodou používanou pro přípravu vzorků je tavení na tavičce. Před samotným tavením je připravena tavicí směs. První je odváženo do platinového kelímku tavidlo, a to 7,5 g. Následuje odvážení 0,5 g smáčedla, které sestává z tetraboritanu lithného a metaboritanu lithného v poměru 3 : 1. Nakonec je přidán samotný vzorek půdy, a to 0,5 g. Celá směs se však nemíchá, neboť by mohlo dojít k poškození platinového kelímku.

Takto připravená směs se nechá tavit na tavicím zařízení po dobu nezbytnou pro úplné roztavení směsi, následně je tavenina vylita do kádinky s roztokem kyseliny dusičné (150 ml roztoku, poměr voda : kyselina dusičná 2 : 1). Vzniklá směs se nechá míchat na magnetické míchačce při teplotě 170 °C po dobu 30 minut. Tako připravený roztok je nakonec převeden do odměrné baňky o objemu 0,5 l, ze které je poté odebírán vzorek pro analýzu.

2.3.4 Rozklad termálním ohřevem v lučavce královské

Třetí metoda přípravy je termální rozklad v lučavce královské v systému se zpětným chladičem. Pro rozpouštění se odváží 1–10 g vzorku a převede do reakční nádoby. Ke vzorku je poté přidán náležitý objem kyseliny chlorovodíkové a dusičné, přičemž poměr hmotnosti vzorku k objemu kyselin je 1 : 10. Následně je připojen chladič a absorpční nádobka plněná směsí kyselin. Poté začíná samotný proces ohřevu a rozpouštění, přičemž ohřev se redukuje v závislosti na kondenzačním pásmu v chladiči, a to tak, aby bylo vždy níže než 1/3 výšky chladiče. Výsledná směs se nechá vychladnout a je připravena k analýze. Tento postup popisuje norma ČSN EN 13657 [19, 20].

2.3.5 Extrakce v uzavřeném systému s mikrovlnným ohřevem

Další možnou metodou přípravy vzorku je mikrovlnný rozklad (MW). Nejprve je naváženo 0,5 g vysušeného materiálu. Materiál je umístěn do teflonových nádobek. Následně je přidáno 4 ml koncentrované kyseliny dusičné, 2 ml kyseliny chlorovodíkové a 1 ml peroxidu vodíku. Vzorek je poté zhomogenizován a uzavřen do těla rotoru. Dále je spuštěn program pro mikrovlnný rozklad. Vzorek se nechá vychladit a kvantitativně se převede do 25ml odměrné baňky [21].

2.3.6 Výluh v 2M HNO₃

U této metody přípravy vzorku navažujeme 10 g materiálu do PE vzorkovnice o objemu 100 ml. Poté je přidáno 50 ml 2M HNO₃ a vzorkovnice je třepána na třepačce po dobu 6 hodin. Výsledný vzorek je přefiltrován přes suchý filtr a je možné jej použít k analýze.

Pro účely této práce byly vybrány tři metody přípravy vzorku, a to vodný výluh, tavení do roztoku a termální rozklad v lučavce královské [21].

2.4 Metody analýzy

Pro analýzu anorganických prvků se hojně využívá atomová absorpční spektrometrie. Touto metodou je možno velmi přesně stanovit prvkové složení látky. Zároveň jde o metodu nepříliš drahou a poskytující spolehlivé výsledky při opakovaných měřeních totožného vzorku. V následujících kapitolách jsou popsány metody atomové absorpční spektrometrie a optické emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu. Další metody analýzy jsou založeny také na spektrometrii, lišící se například typem atomizace. Hojně využívanou metodou je například hmotnostní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu (ICP-MS) nebo stejnojmenná metoda s využitím laserové ablace (LA-ICP-OES, LA-ICP-MS).

2.4.1 Atomová absorpční spektrometrie

Metoda atomové absorpční spektrometrie (AAS) funguje na principu měření absorpce elektromagnetického záření volnými atomy analyzovaného prvku. Toto záření vzniká ze zdroje, kterým může být výbojka, odtud prochází absorpčním místem, ve kterém je atomizátor, poté prochází optickou soustavou (monochromátorem) a dopadá na detektor. Detektor zachycuje záření a přenáší ho dál jako signál do počítače, který ho vyhodnotí.

Zdroj záření emituje záření v určitých spektrálních intervalech, výsledkem je pak čárové spektrum zastoupení prvků. Zdroje, které poskytují tento typ záření, jsou výbojky s dutou katodou a superlamps, přičemž nejvíce využívané jsou výbojky s dutou katodou. Tyto výbojky emitují čárové spektrum, které není ovlivněno samoabsorpcí, poskytují tedy přesnější výsledky. Mají dlouhou životnost a jsou také dlouhodobě stabilní. Výbojka bývá obvykle naplněna neonem nebo argonem [22].

Je nutné, aby měl zdroj záření dlouhou životnost, musí být cenově dostupný, mít vysokou zářivost a také dlouhodobou stabilitu. Čím větší je zářivost zdroje, tím větší je poměr signálu k šumu a tím nižší je detekční limit.

Atomizátor je součástí instrumentace AAS, ve které dochází ke vzniku absorpčního prostředí. Požadavek na atomizátor je, aby poskytoval co největší koncentraci volných atomů zkoumaného vzorku. Atomizátor rozkládá danou látku a způsobuje atomizaci jednotlivých molekul, které poté mohou absorbovat elektromagnetické záření. Teploty pro atomizaci se pohybují v rozmezí 2 000–3 000 K. Působením vysoké teploty jsou přerušovány vazby v molekulách a volné atomy se vznášejí nad atomizátorem. Techniky atomizace jsou obecně dvě, plamenová atomizace (F-AAS) a elektrotermická atomizace (ET/GA-AAS) [22].

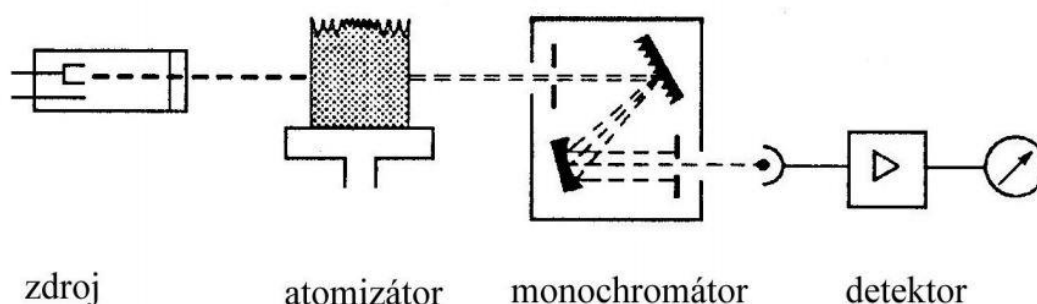
Plamenové atomizátory využívají paliva a okysličovadla k vývoji plamene, který atomizuje analyt. Běžně se jako paliva využívají propan, acetylen či vodík, jako okysličovadla vzduch nebo oxid dusný. Do plamene je zaváděn aerosol vzorku, který je nerovnoměrně atomizován v plamenu. Jde o důsledek nerovnoměrného rozložení teplot v různých částech plamene.

V elektrotermických atomizátorech dosahujeme atomizace elektrickým proudem procházejícím celým atomizátorem. Atomizátor musí být pokryt vrstvou inertního plynu, aby nedocházelo k oxidaci materiálu, z něhož je atomizátor vyroben [22].

Po průchodu atomizátorem záření dopadá do optického systému. Zde dochází k oddělení nežádoucích a vyfiltrování vhodných rezonančních čar. Pro tento účel je v systému AAS umístěn monochromátor, který může obsahovat například zrcadla nebo štěrbinu. Samotné rozdělení záření probíhá přes mřížku, která má rozsah jen určitých vlnových délek. Projde tak jen záření o žádané vlnové délce. Nejčastěji se používá difrakční rovinná mřížka s profilovanými vrypy. Optické uspořádání spektrometrů je buď jednokanálové, nebo dvoukanálové, při kterém je možno současně měřit dva různé prvky ve vzorku [23].

Jako detektor záření bývá použit fotonásobič. Jakmile dopadne foton z prošlého záření na světlocitlivou vrstvu fotonásobiče, způsobí vyražení elektronu. Tento elektron putuje k dynodě, kde způsobí vyražení dalších elektronů, jde tedy o řetězovou reakci. Vyražené elektrony jsou pak zpracovány jako signál počítačem [24].

Použitím této metody je možno stanovit koncentrace od desetin $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ až po $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Na obrázku 1 lze vidět schématické znázornění instrumentace AAS.



Obrázek 1: Schéma instrumentace AAS [25]

2.4.2 Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu

Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu (ICP-OES) je spektrální metoda analýzy roztoku vzorku využívající plazmového výboje jako zdroje atomizace vzorku. Oproti klasickým emisním metodám se vyznačuje rychlejší přípravou vzorku, nižším rizikem kontaminace, lepšími mezí detekce a přesnějšími výsledky stanovení.

ICP-OES se také jeví jako vhodnější při analýze nehomogenních materiálů neobvyklého složení, u kterých nemáme k dispozici referenční materiály. Zároveň jsou detekční limity u ICP-OES až řádově menší než u AAS, lze tedy s použitím této metody naměřit i stopová množství prvků. V případě, že známe složení analytu a počet sledovaných prvků je nízký s malou variabilitou, je vhodnější použít metodu AAS. Pro větší počty stanovovaných prvků o vysoké variabilitě je vhodnější metoda ICP-OES [24].

Jednou z výhod atomizace v plazmatu je vývoj velmi vysokých teplot (nad 6 000 K), které poskytují úplnou atomizaci analytu. Při nižších teplotách (pod 3 000 K), které poskytuje AAS, dochází k neúplné atomizaci a vzájemnému ovlivňování složek. Pokud je tedy záměrem vyšší přesnost a kvalita stanovení a/nebo pokud se zkoumaný prvek vyskytuje ve velmi malé koncentraci, je vhodnější použít metodu ICP-OES.

Instrumentace v ICP-OES je obdobná jako u AAS. Rozdíl je především v atomizátoru a ve skutečnosti, že není měřena absorpce, nýbrž emise elektromagnetického záření. Nejdříve dochází k vzorkování plynu či aerosolu z roztoku analytu, následně se vzorek vnáší do místa plazmové hlavice, ve které dochází k plazmovému výboji. Uplatňují se zde především vysokofrekvenční zdroje buzení a mikrovlnné generátory. K buzení elektromagnetického pole je využit oscilátor z mřížkových elektronek nebo magnetronů. Nejpoužívanější komerční typ plazmového výboje je nízkovýkonové argonové plazma.

V oblasti plazmového výboje dochází k velmi rychlé a často úplné atomizaci vzorku a následné excitaci volných atomů na vyšší oxidační hladiny. Tyto přechody jsou spojeny s uvolněním energie, tedy záření. Toto záření je směřováno do spektrometru, který se skládá ze zobrazovací optiky, disperzního článku a detektoru. Zde je záření filtrováno a zachycováno jako signál, který zpracovává počítač [24].

Metoda ICP-OES posouvá možnosti v analýze neznámých roztoků, neboť zde lze zachytit i velmi nepatrné koncentrace látek, její instrumentace a spojená zařízení jsou však dražší a tato metoda se příliš nehodí pro rutinní analýzu látek s předem daným či předpokládaným složením. V tabulce 7 jsou porovnány detekční limity obou zmiňovaných metod pro některé prvky.

Tabulka 7: Srovnání absolutních mezí detekce měření pro AAS a ICP-OES [24]

Prvek	Meze detekce v ng	
	AAS	ICP-OES
As	100	9
Ba	30	0,2
Cd	3	0,4
Cr	2	1
Cu	0,3	0,9
Ni	2	2
V	100	0,8
Pb	4	7

2.5 Statistika

Analýza a vyhodnocení experimentálních dat je nezbytnou součástí každého experimentu. Statistika nám poskytuje nástroje, díky nimž jsme schopni kategorizovat a interpretovat výsledky do srozumitelných celků. Při vyhodnocování experimentálních dat v technické praxi je potřeba brát v potaz několik faktorů:

Objem zpracovatelných dat většinou nebývá velký.

Existuje jistá neurčitost při výběru modelu k popisu dat.

Při analýze je potřeba si uvědomit, že odchylku od ideálního rozdělení způsobují vazby a interakce v rámci zkoumaného systému [26].

Jedno z odvětví analytické statistiky je průzkumová analýza jednorozměrných dat, která se zabývá jednou konkrétní vlastností zkoumaného souboru, jako je například koncentrace prvku v souboru dat o vlastnostech půdního profilu. Cílem jednorozměrné analýzy je určit chování výběru a z toho usuzovat na chování celku. Pro technickou praxi je velmi užitečný výběr bez vracení, při kterém se měřený prvek do souboru nevrací.

Při popisu experimentálních dat je vhodné hodnotit kvalitu výsledků vzhledem k základnímu modelu nebo typu rozdělení.

2.5.1 Normální rozdělení

Normální rozdělení je velmi známé a hojně používané rozdělení v technické praxi. Při zkoumání jedné veličiny opakovaným měřením dochází k náhodným chybám a odchylkám, tyto chyby se často řídí zákonem normálního rozdělení. Náhodnou veličinu tedy dostáváme součtem všech vlivů, které ovlivňují výslednou veličinu jen nepatrně. V některých případech je ale sledovaná veličina buď jednostranně, nebo oboustranně ohraničená, v takovém případě předpoklad normality není v pořádku. Je tedy potřeba použít intervalové či spojité rozdělení. Graf normálního rozdělení nalezneme na obrázku 2 [26].

2.5.2 Poissonovo rozdělení

Poissonovo rozdělení nabývá veličina vyjadřující jev málo pravděpodobný, tedy řídký. Jev je také ohraničen jistým intervalem, například časově nebo objemově. S tímto rozdělením je možno se setkat při analýze výskytu částic, které jsou vzhledem k celkovému objemu zastoupeny relativně málo. To způsobuje, že toto malé zastoupení prvku neovlivňuje výsledek jiného stanovení nebo že se prvky neovlivňují navzájem. Grafické vyjádření poissonova rozdělení uvádí obrázek 3 [26,27].

2.5.3 Laplaceovo rozdělení

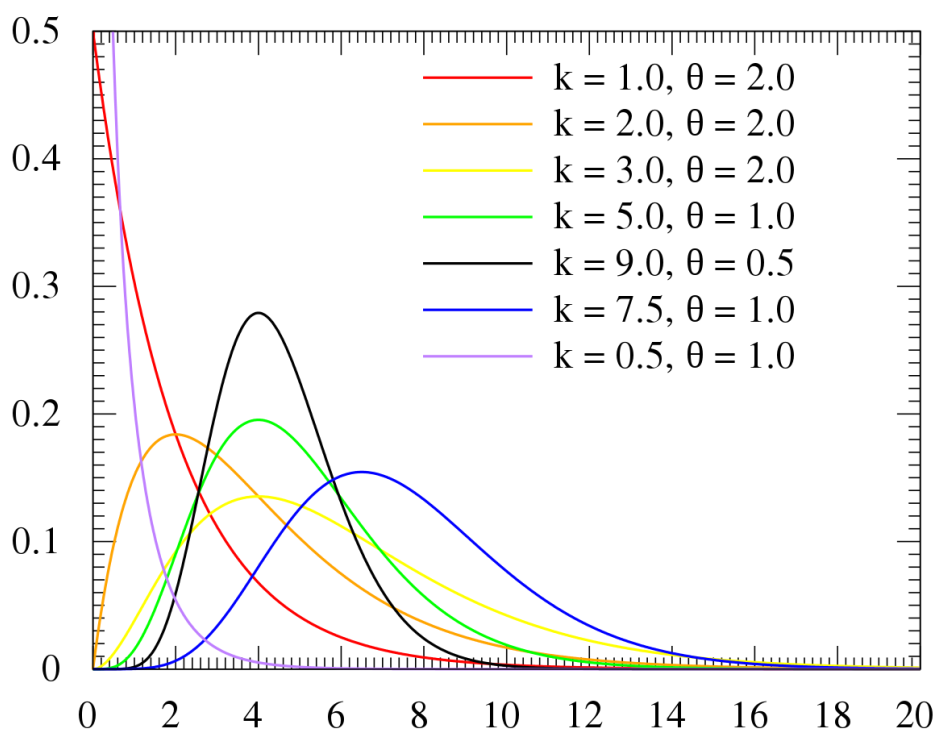
Laplaceovo oboustranné exponenciální rozdělení se využívá jako alternativa pro normální rozdělení. Využíváme ho v situacích, kdy dochází ke kolísání rozptylu kolem určité střední hodnoty. Oproti normálnímu rozdělení je Laplaceovo rozdělení graficky špičatější a má delší konce. Laplaceovo rozdělení nalézá uplatnění například v regresní analýze, kde se dá, pokud hodnoty chyb měření nabývají Laplaceova rozdělení, velmi přesně určit pravděpodobnost daného jevu. Toto rozdělení popisuje obrázek 4 [26].

2.5.4 Rovnoměrné rozdělení

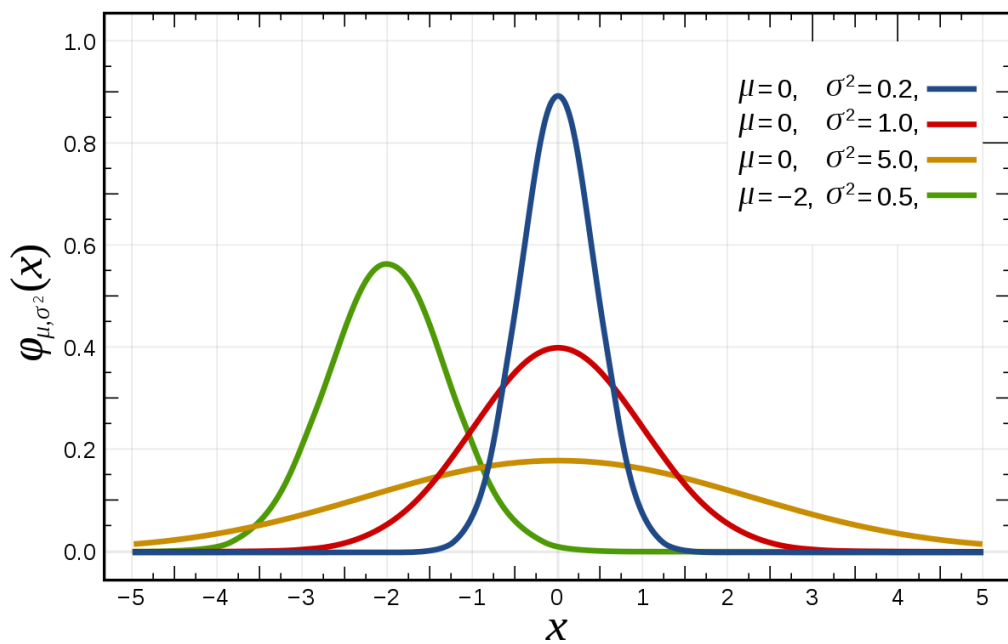
Rovnoměrné rozdělení je nejjednodušší typ rozdělení pro veličinu ohraničenou z obou stran, tedy ležící v uzavřeném intervalu. Popisuje jej obrázek 5. Pro správnost rozdělení musí být pravděpodobnost výskytu každého prvku stejná. Rovnoměrného rozdělení se využívá například v opakovaných stanoveních konkrétní složky v systému (například stanovení mědi v napájecí vodě). Jestliže výsledky dlouhodobě příliš nekolísají, odpovídají rovnoměrnému rozdělení s vysokým intervalem spolehlivosti [26].

2.5.5 Exponenciální rozdělení

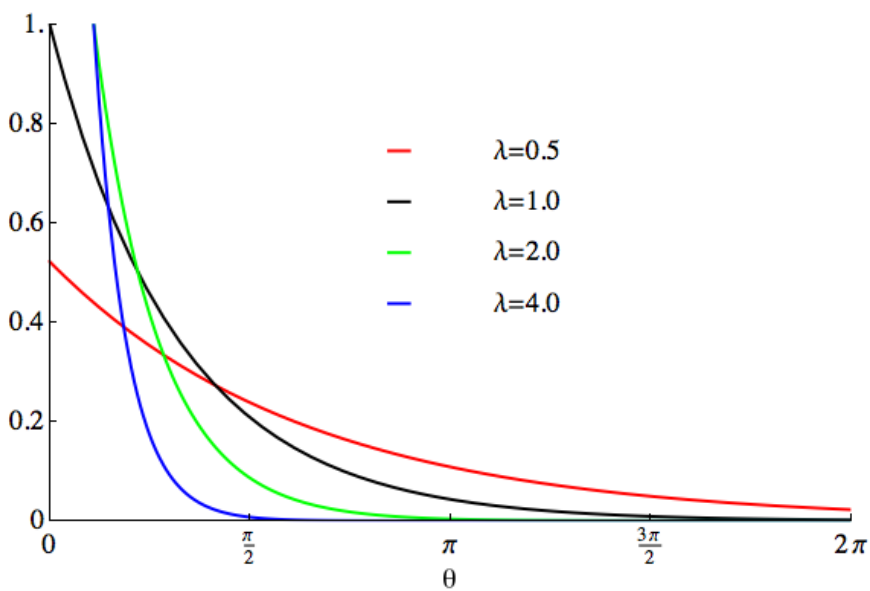
Exponenciální rozdělení dostává využití při popisu reálných dějů. Exponenciální rozdělení má například uplynulý čas před tím, než nastává sledovaný jev. Typicky se vyskytuje u životnosti strojů a doby bezporuchové činnosti. Exponenciální rozdělení se využívá například při odhadu času rozpadu radioaktivních částic. Je také bezpamětní, to znamená, že se pravděpodobnost výskytu jevu nezvětšuje s přibývajícím délkou náhodného pokusu. Bývá také úzce spjato s Poissonovým rozdělením. Na obrázku 6 je znázorněno grafické vyjádření exponenciálního rozdělení [26].



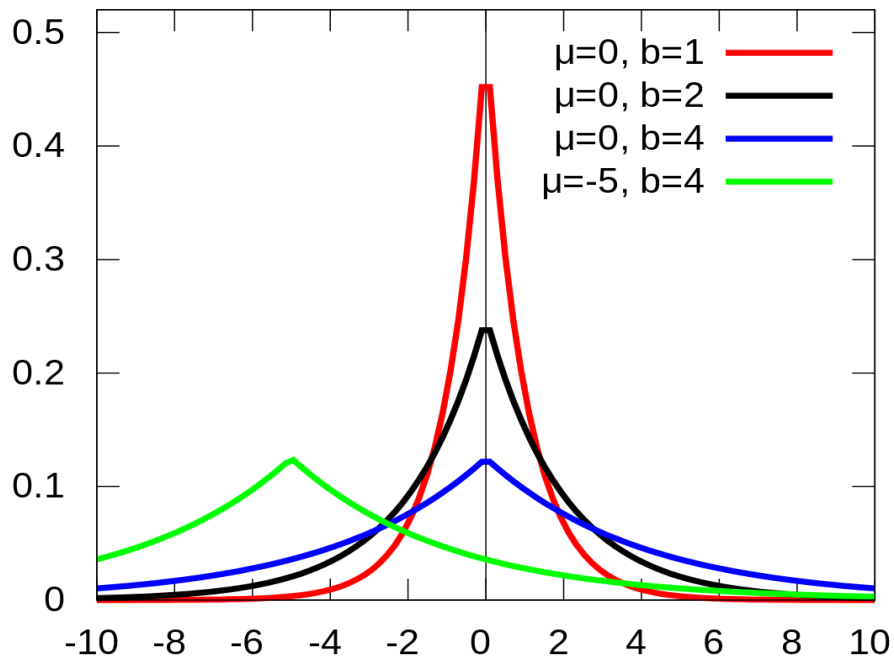
Obrázek 2: Graf normálního rozdělení [28]



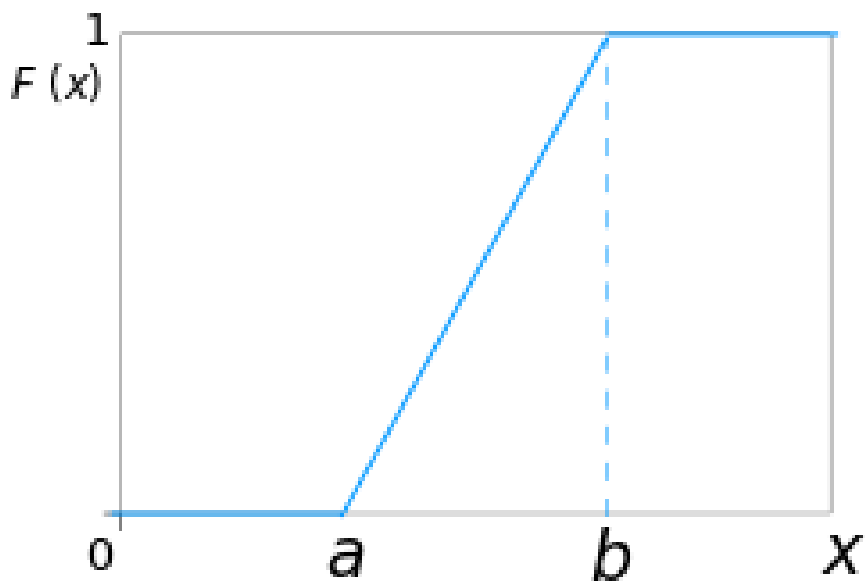
Obrázek 3: Graf Poissonova rozdělení [28]



Obrázek 4: Graf Laplaceova rozdělení (λ , je parametr měřítka) [28]



Obrázek 5: Graf exponenciálního rozdělení (b je parametr měřítka) [28]



Obrázek 6: Graf rovnoměrného rozdělení [28]

3 CÍLE PRÁCE

Cílem této bakalářské práce je posoudit vhodnost užitých metod přípravy a analýzy pro stanovení těžkých kovů ve vzorcích půdy. Na základě analyticky vyhodnocených hodnot koncentrace rizikových kovů ve vzorcích budou navrženy vhodné kombinace metod přípravy a analýzy pro co nejpřesnější stanovení konkrétních prvků při rozumném časovém horizontu. Zároveň je dalším cílem této práce posoudit a poukázat na možná rizika uvedených metod.

Dále je cílem poukázat na možná rizika použití metod přípravy a stanovení na výsledné koncentrace prvků. Závěrem budou zhodnoceny klady i zápory jednotlivých metod.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato kapitola obsahuje stručný přehled používaných surovin a přehled přístrojů, použitých při tvorbě této závěrečné práce. Dále jsou zde popsány jednotlivé postupy použité při přípravě vzorků ke stanovení koncentrací jednotlivých prvků.

4.1 Vzorky použité pro stanovení

Pro účely přípravy a stanovení těžkých kovů v půdách byly použity certifikované vzorky půdy od společnosti ANALYTIKA, s.r.o. Všechny vzorky mají přesně definované koncentrace těžkých kovů, kterými se v této práci zabýváme, a přidružené nejistoty. Celkově bylo použito 7 vzorků půdy ve formě prášku s velikostí částic pod 100 μm (vyjma vzorku METRANAL 9, který má velikost zrna pod 200 μm). Všechny certifikované obsahy prvků se vztahují na vyluh lučavkou královskou podle normy ISO 11466 [29].

4.1.1 Seznam vzorků

- METRANAL 34 – Hlinitá půda, zvýšený obsah analytů
- METRANAL 33 – Jílovitohlinitá půda, normální obsah analytů
- METRANAL 31 – Lehká písčítá půda, normální obsah analytů
- METRANAL 9 – Průmyslová půda, písčitojílovitá
- METRANAL 22 – Kontaminovaná průmyslová půda
- METRANAL CRM ANZP-01 – Těžká hlinitá půda s normálními obsahy analytů
- METRANAL CRM ANZP-02 – Jílovitohlinitá půda kontaminovaná některými těžkými kovy
- Vlastní vzorek – půda rekreační, odebrán z lokality Schreberovy zahrádky, Brno

4.1.2 Použité přístroje a chemikálie

Přístroje

- ULTIMA 2 od společnosti HORIBA Scientific
- GF-AAS Atomový absorpční spektrometr s grafitovou kyvetou contraAA 800 od společnosti analytikjena
- Tavicí zařízení VULCAN od společnosti Fluxana
- Třepačka typu hlava-pata GFL 3040 od společnosti LAUDA-GFL
- Rentgenový práškový difraktometr od společnosti PANalytical Empyrean
- Elementární analyzátor pro stanovení C, S G4 ICARUS od společnosti BRUKER

Chemikálie

- Tetraboritan lithný (CLAISSE)
- Metaboritan lithný (CLAISSE)
- Bromid lithný (CLAISSE)
- Kyselina dusičná (PENTA s.r.o.)
- Kyselina chlorovodíková (mikroCHEM)

4.1.3 Referenční hodnoty obsahů rizikových prvků ve vzorcích

V tabulce 8 a 9 jsou vypsány obsahy rizikových prvků pro jednotlivé zkoumané materiály. Všechny údaje vyplývají z certifikátu o referenčním materiálu odpadního kalu METRANAL [30].

Tabulka 8: Certifikované a indikativní hodnoty obsahů prvků vyluhovatelných lučavkou královskou a jejich přidružené nejistoty [30]

Prvek	Celkový obsah prvku ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny) \pm nejistota ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)			
	Metranal 34	Metranal 33	Metranal 31	Metranal 9
As	49,6 \pm 3,0	16,7	12,3	16,2 \pm 1,6
Ba	568	495	970	174 \pm 14
Cd	1,52 \pm 0,15	0,32 \pm 0,04	0,32 \pm 0,05	1,3 \pm 0,1
Cr	82,2 \pm 6,3	79,8 \pm 6,7	89,6 \pm 4,2	106 \pm 7
Cu	183 \pm 5	29,1 \pm 0,8	30,8 \pm 0,9	26 \pm 1,8
Mn	869 \pm 34	600 \pm 37	540 \pm 20	511 \pm 45
Ni	33,3 \pm 1,1	31,3 \pm 1,5	31,9 \pm 1,6	40 \pm 2,5
Pb	93,4 \pm 3,4	33,5 \pm 2,4	43,8 \pm 3,7	33,3 \pm 2,9
V	126 \pm 7	76,2 \pm 6,4	58,7 \pm 6,3	49,9 \pm 3,8
Zn	227 \pm 7	81,0 \pm 7,6	120 \pm 7	114 \pm 5

Tabulka 9: Certifikované a indikativní hodnoty obsahů prvků vyluhovatelných lučavkou královskou a jejich přidružené nejistoty [30]

Prvek	Celkový obsah prvku ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) \pm nejistota ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		
	Metranal 22	ANZP-01	ANZP-02
As	$34 \pm 0,8$	$16,6 \pm 0,9$	16 ± 1
Ba	148 ± 4	185 ± 7	158 ± 7
Cd	$0,47 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,04$	$1,63 \pm 0,11$
Cr	$44,6 \pm 2,5$	$46,2 \pm 2,5$	$68,1 \pm 2,3$
Cu	$57,9 \pm 0,7$	$29,2 \pm 1,4$	$22 \pm 1,2$
Mn	416 ± 7	649 ± 27	1802 ± 70
Ni	$32 \pm 0,9$	$38,3 \pm 1,9$	$9,75 \pm 0,57$
Pb	$44,3 \pm 2,1$	$33,6 \pm 1,4$	205 ± 8
V	$50,1 \pm 1,2$	$53,3 \pm 2,4$	138 ± 3
Zn	149 ± 4	125 ± 5	173 ± 7

4.2 Postupy příprav vzorků

Při jednotlivých metodách příprav byl každý vzorek připraven třikrát, následné tři stanovené hodnoty obsahů byly poté zprůměrovány. Ke každému výsledku byla poté stanovena nejistota v MS Excel pomocí funkce výběrová směrodatná odchylka.

4.2.1 Příprava vzorků tavením do roztoku kyseliny dusičné

Pro tavení vzorků půdy byla jako tavidlo použita směs tetraboritan lithný : metaboritan lithný v poměru 3 : 1 o navážce 7,5 g. Jako smáčedlo byl použit bromid lithný o navážce 0,5 g. Nakonec byl přidán vzorek půdy o navážce $\pm 0,5$ g s přesností na desetitisíciny. Takto byly naváženy všechny komponenty do platinového kelímku a bez homogenizace byly vytaveny na tavícím zařízení. Výsledná tavenina byla nalita do 150 ml zředěné kyseliny dusičné. Vzniklý roztok byl míchán a zahříván na magnetické míchačce po dobu 30 minut a převeden kvantitativně do odměrné baňky o objemu 500 ml. Na závěr byly vzorky nadávkovány do prachovnic pro následnou analýzu.

4.2.2 Příprava vzorků termickým rozkladem v lučavce královské

Do trojhrdlé baňky bylo naváženo ± 3 g vzorku půdy s přesností na desetitisíciny. Byla sestavena aparatura se zpětným chladičem, přikapávací nálevkou a magnetickou míchačkou. Ke vzorku půdy bylo přikapáno 22,5 ml kyseliny chlorovodíkové, po odeznění šumu bylo přikapáno 7,5 ml kyseliny dusičné, tímto byl zachován poměr kyselin, které vytvoří lučavku královskou. Zároveň dle normy byl použit desetinásobek množství směsi kyselin vůči navážce vzorku.

Takto vzniklá směs byla míchána a zahřívána tak, aby docházelo k mírnému varu, zároveň aby bublinky vznikající reakcí vzorku s kyselinami nevstupovaly do ústí trojhrdlé baňky. Míra průtoku chladicího média byla nastavena tak, aby vznikající nitrozní plyny nestoupaly výše než do $\frac{1}{4}$ výšky chladiče. Po 2 hodinách varu směsi bylo zahřívání ukončeno, chladič byl promyt destilovanou vodou, okyselenou několika kapkami HNO_3 , aby nedocházelo ke srážení vzorku vlivem neutrálního pH čisté vody. Po zchlazení baňky byla směs převedena kvantitativně do odměrných baněk o objemu 250 ml, odtud byl roztok filtrační převeden do prachovnic pro další analýzu [29].

4.2.3 Příprava vzorků vodným výluhem

Při této metodě přípravy bylo použito 20 g vzorku půdy navážené do plastových nádob. Následně bylo přidáno desetinásobné množství destilované vody a nádoba byla upevněna na třepačku typu hlava-pata, kde docházelo k výluhu po 24 hodin. Následně byla nádoba sejmuta z třepačky a obsah byl odstředěn na odstředivce. Roztok nad usazeninou byl filtračně převeden do prachovnic [18].

4.2.4 Odběr vlastního vzorku

Nad rámec srovnání metod analýzy a příprav byl odebrán, připraven a analyzován také vlastní vzorek půdy. Hodnoty obsahů těžkých kovů tedy neslouží k porovnání s certifikovanými materiály. Je možné tyto hodnoty porovnat s limitními hodnotami výskytu těžkých kovů v typu půdy, ze který byl vlastní vzorek odebrán. V tomto případě se jedná o půdu rekreační, odběr byl proveden v Brně ve Schreberových zahrádkách.

Vzorek půdy byl odebrán z hloubky 20–25 cm pod povrchem, byly odebrány větší nečistoty a kamínky. Následně byl vysušen v sušárně při 100 °C do konstantní hmotnosti. Metodou kvartace byl vzorek homogenizován a následně byl podroben všem metodám přípravy i analýzy.

5 VÝSLEDKY A DISKUSE

V následujících kapitolách budou komentovány výsledky jednotlivých kombinací metod přípravy a analýzy pro certifikované vzorky půdy. Pro porovnání všech metod přípravy i analýzy byly vybrány následující prvky: olovo, měď, arsen a kadmium. Diskuse bude rozčleněna do kapitol věnujících se srovnání metod pro jednotlivé prvky.

Odděleně budou komentovány výsledky stanovení prvků přípravou vzorku vodným výluhem, neboť naměřené hodnoty obsahů jsou velmi nízké oproti přípravám metodami termálního rozkladu a tavení do roztoku. Společné grafické porovnání tudíž není vhodné. Z důvodu značných odchylek od normovaných hodnot budou tyto výsledky srovnávány s přípustnými hodnotami koncentrací těchto prvků v odpadech, které připadají na vodný výluh (tabulka 4) [10].

V poslední kapitole budou komentovány výsledky stanovení těžkých kovů ve vlastním vzorku. Tyto výsledky však neslouží pro porovnání s certifikovanými materiály. Manuálně odebraný vzorek slouží pouze ke zjištění hodnot koncentrací vybraných prvků v rekreační oblasti Brno a pro orientační srovnání s maximálními přípustnými koncentracemi těchto prvků v daném typu zeminy.

Jedním z důvodů možných výkyvů a nepřesností při stanovování vybraných prvků může být jejich přítomnost ve formě, která zaručuje jejich nerozpustnost u některých metod úprav vzorků. Analyzovaný prvek tak nemusí částečně či zcela přejít do roztoku, a tudíž nemůže být následně naměřená koncentrace brána jako absolutní hodnota obsahu daného prvku ve zkoumaném vzorku.

Vzorky jsou obecně tvořeny kyslíkatými sloučeninami křemíku, zvané křemičitany nebo silikáty. Existuje velká řada podskupin, kdy nejvíce v certifikovaných vzorcích jsou zastoupeny fylosilikáty a tektosilikáty [31].

Používané krystalochemické vzorce jsou pouze hrubým zjednodušením jejich reálného složení. V podstatě každý minerál obsahuje změnu složení způsobenou substitucí. Vznikají tak tuhé roztoky, ať už substituční, či intersticiální, které zajišťují některým látkám nerozpustnost například při metodě termálního ohřevu v lučavce královské.

Kompletní experimentální data, ze kterých vycházejí grafy a výsledky jsou k nahlédnutí v přílohové části práce (viz tabulka 11–32).

5.1 Elementární analýza certifikovaných vzorků

Při přípravě vzorku půdy termálním rozkladem v lučavce královské je nutné zkontrolovat obsah organického podílu ve vzorku. Dle normy je použitý objem lučavky královské dostačující pro oxidaci maximálně 0,5 g organického uhlíku, to v našem případě odpovídá 16,7 hm. % uhlíku ve 3 g vzorku. V případě, že by organický podíl byl větší, bylo by nutné upravit množství směsi kyselin.

Z tohoto důvodu byla provedena elementární analýza použitých certifikovaných vzorků, jejímž výsledkem je tabulka 10 obsahující hmotnostní podíly uhlíku a síry ve vzorcích. Z tabulky 10 je vidět, že u žádného v použitých vzorků není podíl organického uhlíku větší než 4 %, tudíž bylo možné použít právě normou stanovený objem lučavky královské [29].

Tabulka 10: Naměřené hodnoty obsahů uhlíku a síry ve vzorcích půdy elementární analýzou

Vzorek	C (hm. %)	S (hm. %)
Metranal 34	1,799 3	0,036 3
Metranal 33	1,922 6	0,013 3
Metranal 31	1,416 3	0,031 3
Metranal 9	2,591 7	0,079 4
Metranal 22	3,343 1	1,291 7
ANZP-01	2,450 7	0,042 8
ANZP-02	1,569 6	0,038 2
Vlastní	5,905 5	0,079 0

5.2 Stanovení krystalických fází

Jedním z důvodů možných výkyvů a nepřesností při stanovení těžkých kovů může být jejich přítomnost ve formě minerálů či jiných látek ve vzorku. Stanovovaný prvek tedy může po přípravě vzorku zůstat ve formě nerozpustné sloučeniny, tudíž výsledný obsah tohoto prvku může být nižší, než se předpokládá.

Všechny certifikované vzorky půdy byly podrobeny analýze XRD a procentuální zastoupení přítomných látek jsou sepsány v tabulkách v přílohové části práce (tabulka 25–32).

5.3 Diskuse k naměřeným koncentracím olova

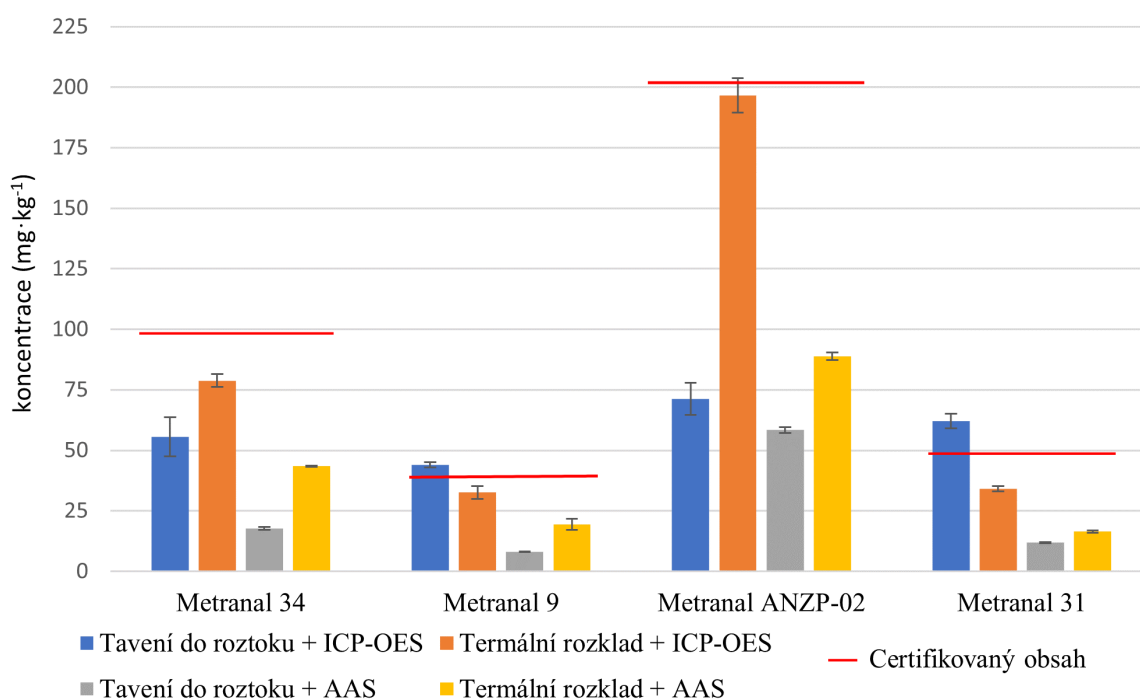
Pro porovnání výsledků stanovení olova ve vzorcích půdy byly vybrány materiály Metranal 34, Metranal 9, Metranal ANZP-02 a Metranal M31. Na obrázku 7 vidíme grafické vyjádření naměřených koncentrací olova v jednotlivých referenčních materiálech. Každý sloupec reprezentuje právě jednu kombinaci metod přípravy a analýzy. V každé sekci grafu je také vynesena červeně referenční hodnota obsahu olova, kterou udává certifikát [30].

Z grafu na obrázku 7 je vidět, že pro jednotlivé materiály se může výsledný obsah olova při použití stejných metod přípravy a analýzy značně lišit od referenční hodnoty. Například u přípravy vzorku tavením dostáváme u některých materiálů vyšší hodnoty obsahu olova, než jsou referenční. V tomto případě nejde o chybu stanovení. Certifikované obsahy těžkých kovů v referenčních vzorcích půdy jsou vztaženy na výluh v lučavce královské. Absolutní obsah olova v těchto vzorcích tedy může být vyšší.

Pokud tedy po přípravě tavením dostaneme vyšší hodnoty obsahů olova než po přípravě rozkladem v lučavce, je možné usuzovat, že část olova zůstává jako nerozpustná forma ve vodném výluhu i při termálním rozkladu v lučavce královské. [31]

Z hlediska srovnání metod přípravy pro stanovení olova je vhodnější metodou rozklad v lučavce královské. U vzorku Metranal ANZP-02 byl naměřen obsah olova více než dvakrát vyšší oproti stanovení tavením s následnou analýzou. Vhodnější metodou analýzy pro stanovení olova je metoda ICP-OES. Takřka u všech vzorků půdy byly touto metodou analýzy stanoveny přesnější hodnoty obsahů olova vůči certifikovaným hodnotám.

Pro stanovení olova ve vzorcích hlinitých a jílovitohlinitých půd je vhodné připravit vzorek rozkladem v lučavce královské a následně analyzovat metodou ICP-OES. Pro průmyslové a lehké písčité půdy bude vhodnější kombinace metody přípravy vzorku tavením a analýzy ICP-OES. Metoda analýzy AAS ve všech případech vykazuje nižší hodnoty obsahů olova oproti metodě ICP-OES, což může být způsobeno neúplnou atomizací vzorku v grafitové kyvetě při analýze AAS. Při této metodě totiž atomizační teplota dosahuje 2 450 °C. Při této teplotě však nemusí být atomizace v některých případech dokonalá. Naproti tomu při metodě ICP-OES je dosahováno atomizační teploty až 6 000 °C, tedy dostatečné pro dokonalou atomizaci vzorku [32].



Obrázek 7: Obsahy olova ve vzorcích půdy Metranal 34, Metranal 9, Metranal ANZP-02 a Metranal 31

5.4 Diskuse k naměřeným koncentracím mědi

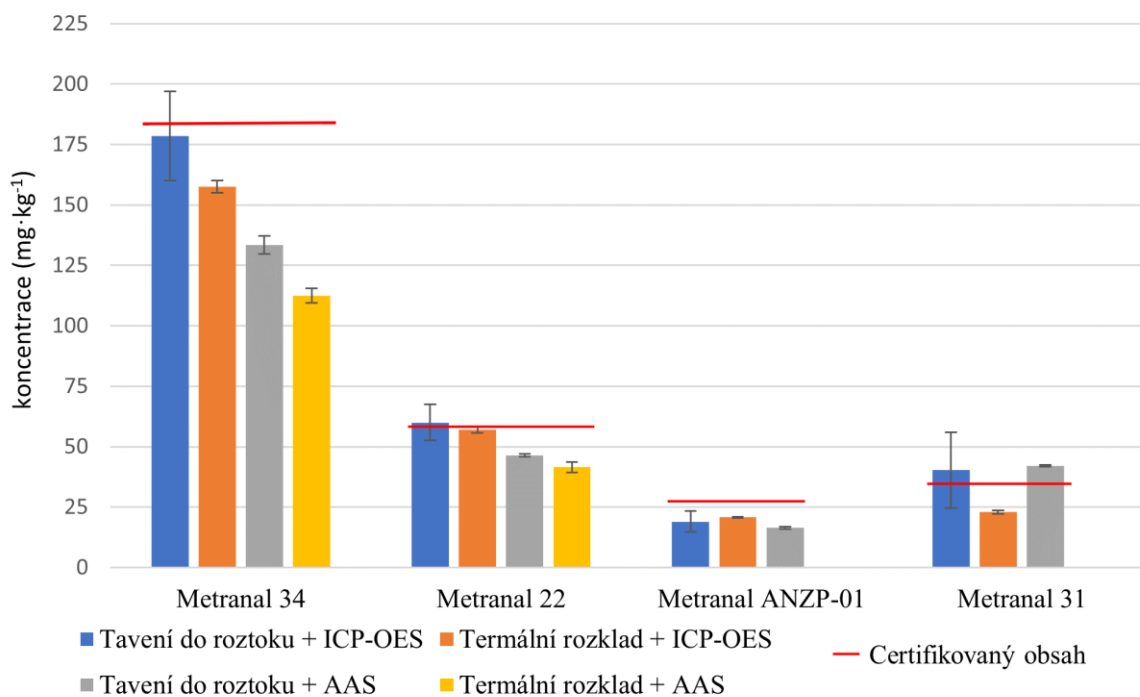
Jako srovnávací materiály pro stanovení mědi byly vybrány materiály Metranal 33, Metranal 22, Metranal ANZP-01 a Metranal 31. Obsahy mědi jsou ve zkoumaných vzorcích poměrně nízké, výjimkou je Metranal 34, jehož certifikovaný obsah mědi je $183 \pm 5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny. Na obrázku 8 můžeme u tohoto vzorku vidět trend, který se u některých materiálů vyskytuje. Nejvyšší hodnota obsahu mědi byla naměřena u vzorku připraveném tavením a analyzovaném ICP-OES. Je nutné podotknout, že nejistota měření je u tohoto stanovení poměrně vysoká.

Další kombinace metod přípravy a analýzy sice poskytují nižší naměřené obsahy mědi, avšak odchylka stanovení je zde výrazně nižší, výsledná hodnota je tedy přesnější. Nejvhodnější kombinací metod je v tomto případě rozklad v lučavce královské s následnou analýzou ICP-OES. Tato stanovení poskytují výsledky blízké certifikovaným hodnotám, přičemž nejistoty měření zůstávají nízké.

V tomto ohledu se jeví analýza AAS jako nepříliš vhodná. Při stanovení mědi ve vzorku materiálu Metranal ANZP-01 a Metranal 31 rozkladem v lučavce a analýzou AAS byly všechny naměřené hodnoty absorbance pod detekčním limitem přístroje. Z toho plyne, že pro materiály s nízkými hodnotami obsahu mědi ($<30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) je tato metoda analýzy nevhodná.

Pro stanovení těžkých kovů v kontaminovaných průmyslových a v těžkých hlinitých půdách je pro co nejpřesnější výsledky vhodné použít metodu úpravy vzorku termálním rozkladem s následnou analýzou ICP-OES. Srovnatelně efektivní kombinace je také úprava vzorku tavením do roztoku s následnou analýzou ICP-OES, ale také AAS. V tomto případě je nutné zvážit časovou náročnost celého procesu úpravy a analýzy vzorku. V tomto ohledu je vhodné použít metodu úpravy vzorku tavením do roztoku. Celý proces je značně urychlen vývinem vysokých teplot, při kterých je všechn vzorek převeden do taveniny.

Z hlediska časové náročnosti je možné srovnávat také metody analýzy. Zde se jeví jako schůdnější metoda ICP-OES. Pokud bychom se tedy měli při výběru vhodné kombinace metod rozhodovat pouze na základě časové náročnosti, zvolili bychom tavení do roztoku s následnou analýzou ICP-OES. Podstatné je ale také zabývat se přesností a spolehlivostí jednotlivých měření. Z toho důvodu je například u vzorků hlinitých a lehkých písčitých půd vhodnější vybrat termální rozklad s následnou analýzou ICP-OES.



Obrázek 8: Obsahy mědi ve vzorcích půdy Metranal 34, Metranal 22, Metranal ANZP-01 a Metranal 31

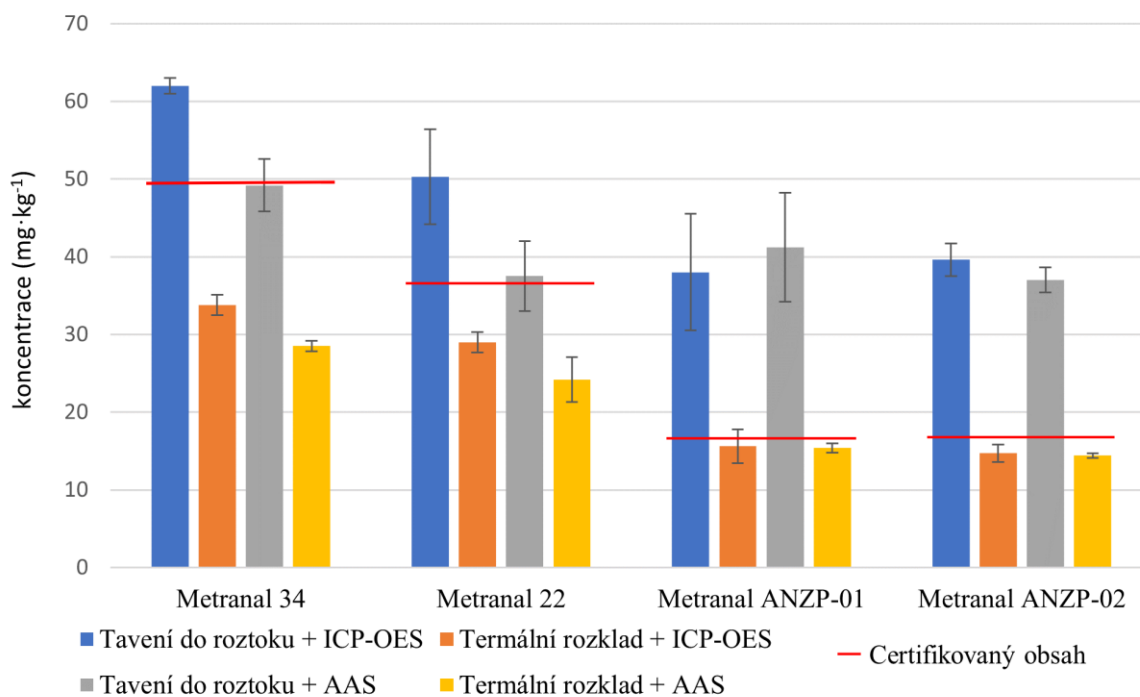
5.5 Diskuse k naměřeným koncentracím arsenu

Pro porovnání byly vybrány materiály Metranal 34, Metranal 22, Metranal ANZP-01 a Metranal ANZP-02. Výsledky stanovení dodržují trend, který byl naznačen v předchozích kapitolách. Přípravou vzorku tavením opět získáváme nejvyšší hodnoty obsahů. V tomto případě u všech vzorků získáváme výrazně vyšší hodnoty obsahů vůči referenčním hodnotám.

Teplota při procesu úpravy tavením do roztoku nesmí překročit 1050 °C, aby nedošlo k poškození platinového kelímku. Teplota varu arsenu se pohybuje okolo 816 °C, proto vzniká riziko, kdy by při procesu tavení v tavícím zařízení mohlo docházet k úniku arsenu do okolního prostředí. Stanovené hodnoty arsenu ve vzorcích jsou však vyšší než hodnoty certifikované, lze tedy usuzovat, že k tomuto negativnímu jevu nedochází. Pravděpodobně arsen přejde do roztoku taveniny rychleji, než by došlo k jeho úniku do okolního prostředí [33].

Jak už bylo popsáno výše, i u těchto vzorků lze na základě výsledků tvrdit, že určitá část obsahu prvku zůstává navázána v pevném podílu při rozkladu v lučavce královské. Pokud je cílem stanovení arsenu ve vzorku půdy zjištění absolutního obsahu, je schůdnější příprava vzorku tavením do roztoku. U vzorků hlinitých a průmyslových půd byly nejpřesnější hodnoty obsahů naměřeny pomocí metody AAS.

Termální rozklad vzorku půdy v lučavce královské pro následné stanovení arsenu vykazuje velmi přesné hodnoty pro vzorek těžké hlinité a jílovitohlinité půdy. Odchylka od certifikovaných hodnot je v těchto případech okolo 1 %. Grafické porovnání metod popisuje obrázek 9.



Obrázek 9: Obsahy arsenu ve vzorcích půdy Metranal 34, Metranal 22, Metranal ANZP-01 a Metranal ANZP-02

5.6 Diskuse k naměřeným koncentracím kadmia

Obsahy kadmia v referenčních vzorcích půdy jsou obecně velmi nízké, pohybují se v rozmezí 0,32–1,63 mg·kg⁻¹. Z tohoto důvodu bylo lze očekávat případnou neúspěšnost při stanovení tohoto prvku, neboť tyto koncentrace jsou hraniční pro detekční limity přístrojů.

Až na vzorky připravené tavením a analyzované ICP-OES bylo toto očekávání naplněno. U všech zbývajících kombinací metod přípravy a analýzy byly všechny naměřené obsahy pod detekčním limitem přístroje. Zmiňovaná kombinace metod se tedy jeví jako jediná použitelná pro stanovení kadmia ve vzorcích, ve kterých očekáváme velmi nízké koncentrace tohoto prvku.

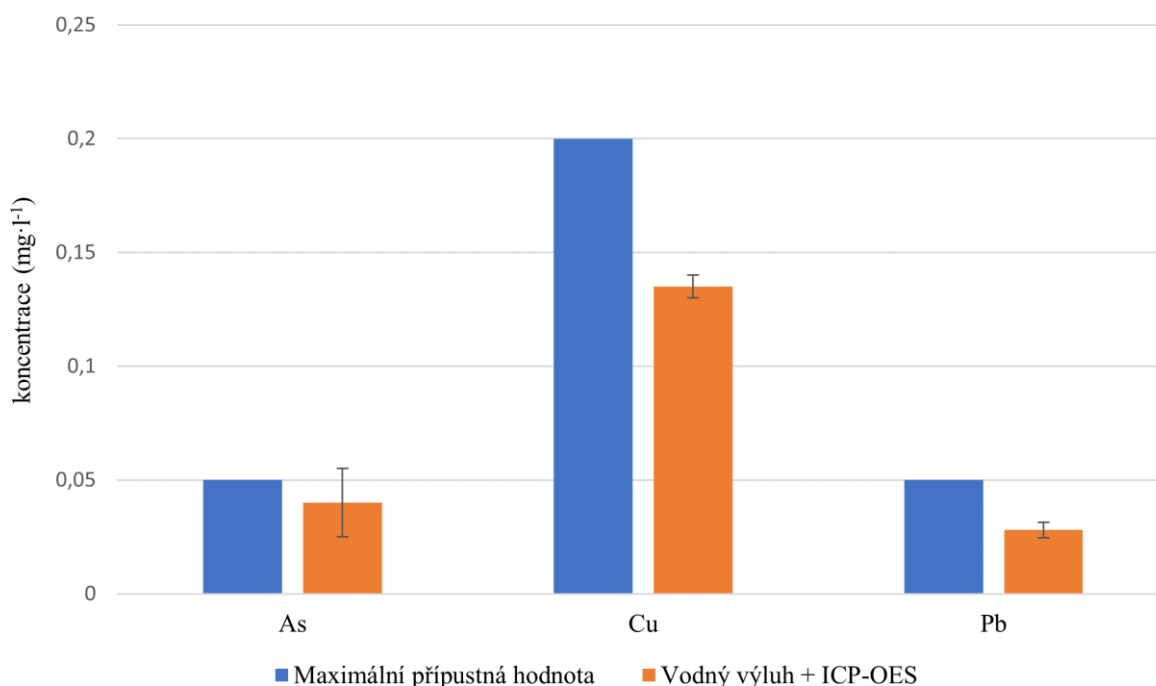
Jedním z možných vysvětlení neúspěšnosti stanovení kadmia termálním rozkladem je nízká vyluhovatelnost kadmia v této směsi kyselin. Je pravděpodobné, že část kadmia zůstala po rozkladu v nerozpuštěném podílu.

5.7 Diskuse k metodě úpravy vzorku vodným výluhem

Metoda úpravy vzorku vodným výluhem byla vyňata z jednotlivých diskusí k naměřeným koncentracím prvků, neboť po následné analýze byly naměřené hodnoty koncentrací velmi nízké nebo pod limitem detekce přístroje. Umístění těchto výsledků do grafů společně s ostatními výsledky ze zbylých kombinací metod a s certifikovanými hodnotami by bylo nepřehledné.

Z toho důvodu se tato kapitola nebude zabývat srovnáním naměřených koncentrací prvků s referenčními hodnotami, nýbrž bude tyto hodnoty porovnávat s maximálními přípustnými koncentracemi daných prvků v odpadech. Tyto koncentrace připadají na vodný výluh. Porovnávají budou koncentrace naměřené u vlastního vzorku, jelikož certifikované materiály jsou připravovány výrobcem pro následnou analýzu. S takovým vzorkem tedy nelze nakládat jako s odpadem, tudíž ani srovnání koncentrací zde není na místě.

Z obrázku 10 je vidět, že u žádného prvku nedošlo k překročení maximální přípustné hodnoty koncentrace pro odpad. Je nutné podotknout, že pro grafické srovnání byla vybrána pouze metoda analýza ICP-OES, neboť metodou analýzy AAS byly naměřeny pouze koncentrace mědi ve vlastním vzorku (viz tabulka 24).



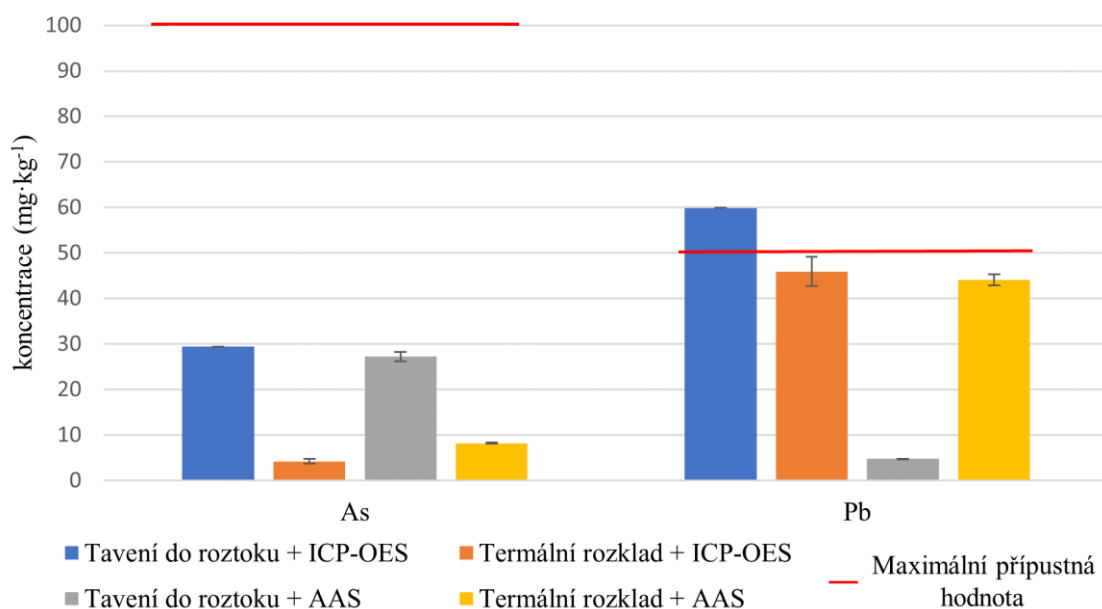
Obrázek 10: Naměřené obsahy arsenu, mědi a olova a maximální přípustné hodnoty těchto prvků v odpadech [10]

5.8 Komentář k analýze vlastního vzorku

Mimo hlavní cíle práce byl stanoven obsah rizikových prvků také ve vlastním vzorku půdy. Tato kapitola tedy neslouží pro porovnání jednotlivých metod přípravy a analýzy. Je možné se však zaměřit na maximální přípustné obsahy rizikových prvků v obytných a rekreačních půdách, o nichž bylo pojednáno v teoretické části (tabulka 2, 3).

Vzorek půdy byl odebrán v lokalitě Brno, Černá pole, konkrétně Schreberovy zahrádky. Na tomto místě se nachází park, jedná se tedy o lokalitu rekreační. Půda v této oblasti tedy spadá pod kategorii rekreační půdy. Pro některé prvky, jako například mangan, vanad, chrom a zinek, jsou maximální přípustné hodnoty obsahů těchto prvků relativně vysoké, v řádech stovek $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Pro porovnání byly tedy zvoleny prvky arsen a olovo, jejich maximální přípustné hodnoty obsahu líčí obrázek 11.

Stanovené obsahy arsenu dosahovaly nejvýše 30 % přípustných hodnot, avšak stanovení olova ve vlastním vzorku vykazuje v případě jednoho měření vyšší obsah, než je povolený. Podobný trend byl vidět například u certifikovaného vzorku Metranal 33, což je vzorek jílovitohlinité půdy, tedy struktura vzorku je velmi blízká vlastnímu vzorku. V případě vzorku Metranal 33 a kombinace metod tavení a ICP-OES vychází naměřená koncentrace arsenu vyšší, než udává certifikát. Z tohoto důvodu pro porovnání s maximálně přípustnou koncentrací stanovenou vyhláškou je vhodnější brát v úvahu koncentraci naměřenou kombinací metod termálního rozkladu v lučavce královské s ICP-OES, případně AAS, kdy obě analytické metody poskytují srovnatelné výsledky.



Obrázek 11: Naměřené hodnoty obsahů arsenu a olova ve vlastním vzorku půdy s vyobrazenou maximální přípustnou hodnotou obsahů těchto prvků v rekreačních půdách [7,8]

6 ZÁVĚR

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo srovnat a posoudit vhodnost metod úpravy vzorku a metod analýzy pro výsledné koncentrace těžkých kovů v půdních vzorcích. Celkem byly použity tři metody úpravy vzorku: tavení, termální rozklad v lučavce královské a vodný výluh. Pro každý vzorek takto upravený následovala analýza jak ICP-OES, tak AAS. Stanovovanými prvky byly: arsen, baryum, kadmium, chrom, měď, mangan, nikl, olovo, vanad a zinek. Pro srovnání zmiňovaných metod byly vybrány prvky arsen, kadmium, měď a olovo.

Metoda úpravy vzorku tavením do roztoku kyseliny dusičné se jeví jako vhodná pro stanovení absolutních obsahů těžkých kovů v porovnání s termálním rozkladem a vodným výluhem. Na rozdíl od ostatních metod přípravy, při tavení přechází veškerý pevný podíl do taveniny a později do roztoku. Předpokládá se tedy, že výsledný obsah stanovených prvků bude u této metody nejvyšší. Naměřené hodnoty tuto tezi potvrzují. Nelze však obecně tvrdit, že přípravou vzorku tavením do roztoku získáváme vždy vyšší hodnoty obsahů prvků při analýze. Některé těžké kovy mají relativně nízkou teplotu varu, například zinek má teplotu varu 907 °C. Je tedy pravděpodobné, že část volného zinku, obsaženého ve vzorku, vytékala vlivem vysoké teploty při tavení do okolního prostředí. Tento jev je reflektován jako jeden z možných příčin nižších naměřených obsahů zinku ve vzorcích po přípravě tavením.

Metoda přípravy tavením do roztoku a následná analýza na ICP-OES se jeví jako vhodná pro stanovení všech námi sledovaných prvků, vyjma niklu a zinku. Obsah niklu byl u každého měření pod detekcí limitu přístroje.

Další zkoumanou metodou úpravy byl termální rozklad v lučavce královské. U této metody lze pozorovat rozporuplné výsledky z hlediska použitých metod analýzy. Tato metoda úpravy vzorku je normovou metodou pro stanovení těžkých kovů v půdách [29]. Protože se na tuto metodu vztahují také certifikované hodnoty koncentrací zkoumaných prvků, je u této metody možné přímo porovnat účinnost metod analýzy. Z výsledků plyne, že vhodnou metodou pro stanovení těžkých kovů po termálním rozkladu je ICP-OES. U všech námi sledovaných prvků byly naměřeny přesnější hodnoty koncentrací.

Nevýhodou této metody jsou obecně nižší naměřené koncentrace v porovnání s metodou tavení do roztoku. Toto je způsobeno především částečnou nerozpustností půdního vzorku v lučavce královské. Výjimkou z tohoto tvrzení jsou měď a zinek. U těchto prvků byly stanovené koncentrace takřka totožné. Pro stanovení těchto prvků lze tedy obě metody považovat za srovnatelné. Další nevýhodou této metody oproti úpravě vzorku tavením do roztoku je ovšem časová náročnost celého procesu. Z tohoto hlediska je opět vhodnější tavení do roztoku.

Poslední srovnávanou metodou úpravy byl vodný výluh. Bylo předpokladem, že touto metodou budou stanoveny velmi nízké koncentrace zkoumaných prvků. Ačkoliv jde o normovanou metodu úpravy, výsledné koncentrace jsou velmi nízké, často pod limitem detekce přístroje. Tato metoda je tedy nevhodná pro následnou analýzu při stanovení těžkých kovů v půdních vzorcích.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] JANDÁK, Jiří, Alois PRAX a Eduard POKORNÝ. *Půdoznalství*. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 2001, 140 s. ISBN 80-7157-559-3.
- [2] VOPRAVIL, Jan a kol. *Půda a její hodnocení v ČR*. 1. vyd. Praha: Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, 2009-2011. 2 sv. ISBN 978-80-87361-02-3
- [3] *Zvětrávání půdy* [online]. [cit. 2020-11-10]. Dostupné z: http://departments.fsv.cvut.cz/k135/data/wp-upload/2016/12/zvetravani_pudy_new.pdf
- [4] *Půda a výživa rostlin* [online]. [cit. 2020-11-16]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_291_sklad/frvs/hrudova/index_soubory/Page2229.html
- [5] *Heavy Metals Release in Soils*. Boca Raton: Lewis Publishers, 2001, 249 s. ISBN 1-56670-531-2.
- [6] BENCKO, Vladimír, Miroslav CIKRT, Jaroslav LENER a Jaroslav TEISINGER. *Toxické kovy v pracovním a životním prostředí člověka*. Praha: Avicenum, 1984. s. 113. Dostupné také z: <https://dnnt.mzk.cz/uuid/uuid:01bfc390-a855-11e6-8bf1-001018b5eb5c>
- [7] BRZOBOHATÝ, Jan. *Výskyt těžkých kovů v blízkosti dopravních komunikací v Brně*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2011, 88 s.
- [8] Česká republika. *Rizikové prvky v půdách náležejících do zemědělského půdního fondu*. In 13/1994 Sb. o upravení podrobností ochrany zemědělského půdního fondu. 1994. Příloha 1. Dostupný také z https://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/334D37465BA483E2C125800A0029EF9C/%24file/V%20153_2016.pdf
- [9] *ČSN EN 16457 83 8053: Charakterizace odpadů – Zásady pro přípravu a aplikaci programu zkoušení – Cíle, plánování a zpráva*. 2013.
- [10] *Zákony pro lidi* [online]. [cit. 2021-7-13]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2005-294?fbclid=IwAR13tPEBI3OhlbOyJQCE2otC-aGhp83tlXVzm8rVFiAuHNh6geGwMcyh7K4>
- [11] BRZOBOHATÝ, Jan. *Výskyt těžkých kovů v blízkosti dopravních komunikací v Brně*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2011, 88 s. : il.
- [12] ASSMANN. *Arsen v půdě* [online]. In: . [cit. 2020-11-21]. Dostupné z: <http://www.assmann.cz/blog-hodnoty-arsenu-v-zemine-detail-35#:~:text=Arsen%20je%20p%C5%99%C3%ADtomen%20v%20p%C5%AFd%C4%9B,pohyb%20z%C3%A1vis%C3%AD%20na%20jeho%20form%C4%9B>.
- [13] KOVÁČ, Lukáš. *Stanovení těžkých kovů v půdách a sedimentech v oblasti Revúce*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2011, 74 s. : il.
- [14] PETRLÍK, Jindřich. *Mangan* [online]. [cit. 2020-11-21]. Dostupné z: <https://arnika.org/mangan>
- [15] PROUSEK, Jozef. *Rizikové vlastnosti látok*. 2. vyd. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2005, 247 s. ISBN 80-227-2199-9.

- [16] ŠUTA, Miroslav a Vladimír ŠŤOVÍČEK. *Chrom v půdě* [online]. 2018 [cit. 2020-11-16]. Dostupné z: <https://plzen.rozhlas.cz/chrom-v-pude-nepodcenujte-neni-jen-zabijakem-v-hollywoodskem-trhaku-7644213>
- [17] KOTLÍK, Bohumil, Jan LANGHANS, Pavel BERNÁTH a Vladimír KRAJÁK. *Vzorkování II: životní prostředí*. Český Těšín: 2 Theta, 2016, 397 stran: ilustrace ; 25 cm. ISBN 978-80-86380-81-0.
- [18] ČSN EN 12457-4: *Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů*. Praha: CEN/CENELEC, 2003.
- [19] *Charakterizace odpadů - Rozklad k následnému stanovení prvků rozpustných v lučavce královské*. CEN/CENELEC, 2003.
- [20] ČSN EN 13657: *Charakterizace odpadů - Rozklad k následnému stanovení prvků rozpustných v lučavce královské*. Praha: CEN/CENELEC, 2003.
- [21] PŮDA - KOV - ROSTLINA [online]. [cit. 2021-8-3]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/npv2/index.php?N=1&I=3&J=6&K=0
- [22] STUŽKA, Václav. *Analytická atomová optická spektrometrie*. 2. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého, 2000, 81 s. ISBN 80-244-0206-8.
- [23] *Atomová absorpční spektrometrie II: Kurz pro pokročilé*. Praha: Spektroskopická společnost Jana Marka Ma, 2000, 153 s.
- [24] SOMMER, Lumír, Viktor KANICKÝ, Vítězslav OTRUBA a Jiří TOMAN. *Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vysokoteplotních plamenech*. Praha: Academia, 1992, 151 s. ISBN 80-200-0215-4.
- [25] *Atomová absorpční spektrometrie* [online]. [cit. 2021-8-3]. Dostupné z: <http://vyuka.zmoravec.net/download/download/atomova-spektroskopie.pdf>
- [26] MELOUN, Milan a Jiří MILITKÝ. *Statistická analýza experimentálních dat*. Vyd. 2. uprav. rozš. Praha: ACADEMIA, 2004, 953 s. + 1 elektronický optický disk (CD-ROM). ISBN 80-200-1254-0.
- [27] ZVÁRA, Karel. *Biostatistika*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004, 213 s. ISBN 80-246-0739-5.
- [28] Distribution (mathematics). *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2021-8-3]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Distribution_\(mathematics\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Distribution_(mathematics))
- [29] *ISO 11466:1995 Soil quality — Extraction of trace elements soluble in aqua regia*. 1995.
- [30] *CERTIFIKÁT: Matricový certifikovaný referenční materiál odpadního kalu METRANAL*. Praha, 2016.
- [31] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [32] DIVYA, B., S. HARISH, K. RAMASWAMY, M. KISHOREBABU, N. RAJU, R. GOVINDAIAH, U. RAMBABU a N. R. MUNIRATHNAM. Estimation of Cd, Pb and flame retardants in electric mosquito bat using EDXRF, ICP-OES, AAS and GC-MS. *International Journal of Environmental Science and Technology* [online]. 2017, 14(12), 2603-2612 [cit. 2021-8-5]. ISSN 1735-1472. Dostupné z: [doi:10.1007/s13762-017-1340-0](https://doi.org/10.1007/s13762-017-1340-0)

- [33] GREENWOOD, N. N. a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. Přeložil František JURŠÍK. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ICP-OES	Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
XRD	X-ray diffraction (rentgenová difrakce)
PE	Polyetylen
MW	Mikrovlnný rozklad (Microwave decomposition)
F-AAS	Atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací
ET/GA-AAS	Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (v grafitové kyvetě)
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu
LA-ICP-OES(MS)	Optická emisní (hmotnostní) spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu s laserovou ablací

9 PŘÍLOHY

Tabulka 11: Naměřené hodnoty obsahů těžkých kovů po vytavení vzorku a analýze na ICP OES

Prvek	Celkový obsah prvku ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) \pm nejistota ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)			
	Metranal 34	Metranal 33	Metranal 31	Metranal 9
As	62 ± 1	$36,3 \pm 6$	37 ± 7	41 ± 5
Ba	$534 \pm 10,1$	$457,6 \pm 4,2$	$918 \pm 13,7$	$920,6 \pm 17,6$
Cd	$15,3 \pm 0,6$	$14,6 \pm 0,6$	$15,6 \pm 0,6$	$15,3 \pm 1,2$
Cr	$99,6 \pm 1,5$	$98,6 \pm 3,2$	$102,6 \pm 2,5$	139 ± 5
Cu	$167,3 \pm 26,8$	$24,3 \pm 1,5$	$40,3 \pm 15,6$	$22,3 \pm 10,1$
Mn	$856 \pm 8,2$	$622 \pm 19,5$	$543,3 \pm 9,5$	$654,6 \pm 22,1$
Ni	x	x	x	x
Pb	$55,6 \pm 7,8$	$47 \pm 6,6$	$61,6 \pm 2,5$	44 ± 1
V	$131 \pm 3,6$	$77,6 \pm 2,1$	$56,6 \pm 0,6$	$71,3 \pm 3,2$
Zn	$141,3 \pm 33,5$	$45,3 \pm 10$	$86,6 \pm 12,3$	$79,6 \pm 12,7$

x = naměřená hodnota je pod detekcí limitu přístroje

Tabulka 12: Naměřené hodnoty obsahů těžkých kovů po vytavení vzorku a analýze na ICP-OES

Prvek	Celkový obsah prvku (mg·kg ⁻¹ sušiny) ± nejistota (mg·kg ⁻¹)		
	Metranal 22	ANZP-01	ANZP-02
As	50,3 ± 6,1	38 ± 7,5	39,6 ± 2,1
Ba	654,3 ± 9,1	441,3 ± 8,5	393,3 ± 11
Cd	15,3 ± 0,6	14,6 ± 0,6	15,6 ± 0,6
Cr	106 ± 1	90 ± 3,6	115 ± 9
Cu	60 ± 7,5	19 ± 4,3	20,3 ± 7,5
Mn	508,6 ± 6,8	688,3 ± 16,8	2124,6 ± 5,9
Ni	x	x	x
Pb	58,3 ± 3,5	45 ± 1	71,3 ± 6,7
V	114,6 ± 1,5	83,3 ± 2,3	188 ± 3
Zn	112,6 ± 14,4	80,6 ± 12,1	119,3 ± 16,5

x = naměřená hodnota je pod detekcí limitu přístroje

Tabulka 13: Naměřené hodnoty obsahů těžkých kovů po termálním rozkladu vzorku v lučavce královské a analýze na ICP-OES

Prvek	Celkový obsah prvku (mg·kg ⁻¹ sušiny) ± nejistota (mg·kg ⁻¹)			
	Metranal 34	Metranal 33	Metranal 31	Metranal 9
As	33,8 ± 1,3	13,4 ± 2,2	13,9 ± 1,3	14,9 ± 1,7
Ba	200,7 ± 2,5	127,8 ± 5	99,4 ± 3,1	136,5 ± 14,8
Cd	x	x	x	x
Cr	39,9 ± 0,8	35,3 ± 2,2	69,5 ± 1,2	80,2 ± 9
Cu	157,6 ± 2,6	21,7 ± 1,7	23 ± 0,7	18,9 ± 2,6
Mn	677,7 ± 18	499,6 ± 8,6	452,7 ± 18,6	404,5 ± 42
Ni	x	x	x	x
Pb	78,8 ± 2,6	35 ± 1	34,1 ± 1	32,6 ± 2,6
V	87,1 ± 2,8	46,4 ± 3	47,9 ± 1,2	41,4 ± 5,3
Zn	181,4 ± 4,3	56,1 ± 2,6	93,8 ± 2,3	95,6 ± 20,4

x = naměřená hodnota je pod detekcí limitu přístroje

Tabulka 14: Naměřené hodnoty obsahů těžkých kovů po termálním rozkladu vzorku v lučavce královské a analýze na ICP-OES

Prvek	Celkový obsah prvku (mg·kg ⁻¹ sušiny) ± nejistota (mg·kg ⁻¹)		
	Metranal 22	ANZP-01	ANZP-02
As	29 ± 1,3	15,6 ± 2,2	14,7 ± 1,1
Ba	127 ± 35,3	161 ± 0,7	151,4 ± 3,7
Cd	x	x	x
Cr	45,1 ± 9,6	36,3 ± 1,2	62,9 ± 1,5
Cu	56,9 ± 1,3	20,8 ± 0,3	17,5 ± 0,4
Mn	388,2 ± 4,8	598,3 ± 6,6	1692,9 ± 53,6
Ni	17,3 ± 7	x	x
Pb	45,7 ± 2,5	45 ± 7,7	196,6 ± 7,2
V	51,4 ± 0,5	51,3 ± 1,9	131,9 ± 3
Zn	145,8 ± 7,2	105 ± 2	155,6 ± 7,7

x = naměřená hodnota je pod detekcí limitu přístroje

Tabulka 15: Naměřené hodnoty obsahů těžkých kovů po vodném výluhu a analýze na ICP-OES

Prvek	Celkový obsah prvku (mg·kg ⁻¹ sušiny) ± nejistota (mg·kg ⁻¹)			
	Metranal 34	Metranal 33	Metranal 31	Metranal 9
As	0,316 ± 0,023	0,16 ± 0,017	0,017 ± 2	0,14 ± 0,04
Ba	0,193 ± 0,023	0,12 ± 0,017	0,076 ± 0,006	0,253 ± 0,021
Cd	0,086 ± 0,006	0,09	0,09	0,10
Cr	0,15	0,146 ± 0,006	0,015	0,166 ± 0,06
Cu	0,976 ± 0,112	0,08 ± 0,03	0,066 ± 0,021	x
Mn	0,593 ± 0,119	0,77 ± 0,308	0,32 ± 0,229	2,28 ± 0,544
Ni	x	x	x	x
Pb	0,236 ± 0,015	0,22 ± 0,046	0,186 ± 0,015	0,223 ± 0,012
V	0,007 ± 0,005	x	x	x
Zn	x	x	x	x

x = naměřená hodnota je pod detekcí limitu přístroje

Tabulka 16: Naměřené hodnoty obsahů těžkých kovů po vodném výluhu a analýze na ICP-OES

Prvek	Celkový obsah prvku ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) \pm nejistota ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		
	Metranal 22	ANZP-01	ANZP-02
As	$0,146 \pm 0,021$	$0,22 \pm 0,04$	$0,15 \pm 0,01$
Ba	$0,216 \pm 0,006$	$0,146 \pm 0,006$	$0,086 \pm 0,012$
Cd	$0,106 \pm 0,006$	0,09	0,09
Cr	$0,196 \pm 0,012$	0,14	$0,146 \pm 0,006$
Cu	x	x	x
Mn	$30,0163 \pm 0,994$	$0,153 \pm 0,118$	$2,683 \pm 0,145$
Ni	x	x	x
Pb	$0,203 \pm 0,049$	$0,166 \pm 0,064$	$0,193 \pm 0,031$
V	x	x	x
Zn	$0,30 \pm 0,017$	x	x

x = naměřená hodnota je pod detekcí limitu přístroje

Tabulka 17: Naměřené hodnoty obsahů těžkých kovů po vytavení vzorku a analýze na AAS

Prvek	Celkový obsah prvku ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) \pm nejistota ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)			
	Metranal 34	Metranal 33	Metranal 31	Metranal 9
As	$49,2 \pm 3,4$	$35 \pm 2,8$	$33,8 \pm 5,5$	$40 \pm 4,3$
Cd	x	x	x	x
Cu	$133,5 \pm 3,8$	$18,2 \pm 0,4$	$42 \pm 0,4$	$15,2 \pm 0,2$
Pb	$17,8 \pm 0,6$	$4,4 \pm 0,1$	$11,8 \pm 0,3$	$8 \pm 0,1$

x = naměřená hodnota je pod detekcí limitu přístroje

Tabulka 18: Naměřené hodnoty obsahů těžkých kovů po vytavení vzorku a analýze na AAS

Prvek	Celkový obsah prvku ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) \pm nejistota ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		
	Metranal 22	ANZP-01	ANZP-02
As	$37,5 \pm 4,5$	$41,2 \pm 7$	$37 \pm 1,6$
Cd	x	x	x
Cu	$46,3 \pm 0,6$	$16,4 \pm 0,4$	24,5
Pb	1,9	$3,6 \pm 0,1$	$58,4 \pm 1,2$

x = naměřená hodnota je pod detekcí limitu přístroje

Tabulka 19: Naměřené hodnoty obsahů těžkých kovů po termálním rozkladu vzorku v lučavce královské a analýze na AAS

Prvek	Celkový obsah prvku ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) \pm nejistota ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)			
	Metranal 34	Metranal 33	Metranal 31	Metranal 9
As	$28,5 \pm 0,7$	$11,2 \pm 0,9$	$10,7 \pm 1$	$13,6 \pm 0,7$
Cd	x	x	x	x
Cu	$112,5 \pm 3$	2,4	x	5
Pb	$43,4 \pm 0,3$	$15,8 \pm 0,5$	$16,4 \pm 0,5$	$19,4 \pm 2,2$

x = naměřená hodnota je pod detekcí limitu přístroje

Tabulka 20: Naměřené hodnoty obsahů těžkých kovů po termálním rozkladu vzorku v lučavce královské a analýze na AAS

Prvek	Celkový obsah prvku ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) \pm nejistota ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		
	Metranal 22	ANZP-01	ANZP-02
As	$24,2 \pm 2,9$	$15,4 \pm 0,6$	$14,4 \pm 0,3$
Cd	x	x	x
Cu	$41,5 \pm 2,1$	x	$5,3 \pm 0,1$
Pb	$23,4 \pm 0,5$	$18,4 \pm 0,2$	$88,9 \pm 1,6$

x = naměřená hodnota je pod detekcí limitu přístroje

Tabulka 21: Naměřené hodnoty obsahů těžkých kovů po vodném výluhu a analýze na AAS

Prvek	Celkový obsah prvku (mg·kg ⁻¹ sušiny) ± nejistota (mg·kg ⁻¹)			
	Metranal 34	Metranal 33	Metranal 31	Metranal 9
As	0,01 ± 0,005	x	x	0,0008 ± 0,0001
Cd	x	x	x	x
Cu	0,003	x	0,002	0,014
Pb	x	x	x	x

x = naměřená hodnota je pod detekcí limitu přístroje

Tabulka 22: Naměřené hodnoty obsahů těžkých kovů po vodném výluhu a analýze na AAS

Prvek	Celkový obsah prvku (mg·kg ⁻¹ sušiny) ± nejistota (mg·kg ⁻¹)		
	Metranal 22	ANZP-01	ANZP-02
As	0,0004 ± 0,0001	x	0,0008 ± 0,0001
Cd	x	x	x
Cu	x	0,012	0,042
Pb	x	x	x

x = naměřená hodnota je pod detekcí limitu přístroje

Tabulka 23: Naměřené hodnoty koncentrací u vlastního vzorku ICP

Prvek	Celkový obsah prvku ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) \pm nejistota ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		
	Tavení	Vodný výluh	Termální rozklad
As	29,4	$0,05 \pm 0,04$	$4,2 \pm 0,5$
Ba	$542,9 \pm 13,8$	$0,44 \pm 0,113$	$213,1 \pm 6,5$
Cd	$9,32 \pm 0,7$	x	x
Cr	$86,4 \pm 1,4$	x	32,6
Cu	$32,4 \pm 1,4$	$0,26 \pm 0,014$	$47,1 \pm 1,2$
Mn	632,3	$0,375 \pm 0,12$	$559,7 \pm 0,2$
Ni	x	x	$26,7 \pm 0,9$
Pb	59,9	$0,245 \pm 0,05$	$45,9 \pm 3,2$
V	$90,3 \pm 1,4$	$0,25 \pm 0,057$	$40,4 \pm 1,8$
Zn	$148,3 \pm 32$	x	$156,1 \pm 0,5$

x = naměřená hodnota je pod detekcí limitu přístroje

Tabulka 24: Naměřené hodnoty koncentrací u vlastního vzorku AAS

Prvek	Celkový obsah prvku ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny) \pm nejistota ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)		
	Tavení	Vodný výluh	Termální rozklad
As	$27,2 \pm 1$	x	$8,2 \pm 0,1$
Cd	x	x	x
Cu	$17,7 \pm 0,1$	$0,01 \pm 0,0001$	$13,4 \pm 0,6$
Pb	$4,8 \pm 0,02$	x	$44,1 \pm 1,2$

x = naměřená hodnota je pod detekcí limitu přístroje

Tabulka 25: Procentuální zastoupení přítomných krystalických struktur v materiálu Metranal 34 po analýze XRD

Látka	zastoupení %
SiO ₂	73
KSi ₃ AlO ₈	8
(Na _{0.98} Ca _{0.02})(Al _{1.02} Si _{2.98} O ₈)	10
(K _{0.82} Na _{0.18})(Fe _{0.03} Al _{1.97})(AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₂	6
Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	3

Tabulka 26: Procentuální zastoupení přítomných krystalických struktur v materiálu Metranal 33 po analýze XRD

Látka	zastoupení %
SiO ₂	73
K(AlSi ₃ O ₈)	8
Na(AlSi ₃ O ₈)	10
(K _{0.82} Na _{0.18})(Fe _{0.03} Al _{1.97})(AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₂	6
Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	1

Tabulka 27: Procentuální zastoupení přítomných krystalických struktur v materiálu Metranal 31 po analýze XRD

Látka	zastoupení %
SiO ₂	58
(Na _{0.84} Ca _{0.16})Al _{1.16} Si _{2.84} O ₈	26
K(AlSi ₃ O ₈)	9
Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	1

Tabulka 28: Procentuální zastoupení přítomných krystalických struktur v materiálu Metranal 9 po analýze XRD

Látka	zastoupení %
SiO ₂	56
(Na _{0.98} Ca _{0.02})(Al _{1.02} Si _{2.98} O ₈)	15
K(AlSi ₃ O ₈)	11
Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	4

Tabulka 29: Procentuální zastoupení přítomných krystalických struktur v materiálu Metranal 22 po analýze XRD

Látka	zastoupení %
SiO ₂	54
Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	12
Na(AlSi ₃ O ₈)	10
K(AlSi ₃ O ₈)	7
K ₂ (Al _{3.74} Fe _{0.26})(Si ₆ Al ₂ O ₂₀)(OH) ₄	14

Tabulka 30: Procentuální zastoupení přítomných krystalických struktur v materiálu Metranal ANZP-01 po analýze XRD

Látka	zastoupení %
SiO ₂	70
Na(AlSi ₃ O ₈)	8
K(AlSi ₃ O ₈)	8
Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	3
KAl _{2.2} (Si ₃ Al) _{0.975} O ₁₀ (OH) _{1.72} O _{0.28}	8

Tabulka 31: Procentuální zastoupení přítomných krystalických struktur v materiálu Metranal ANZP-02 po analýze XRD

Látka	zastoupení %
SiO ₂	55
Na(AlSi ₃ O ₈)	25
K(AlSi ₃ O ₈)	6
Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	1
KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂	3

Tabulka 32: Procentuální zastoupení přítomných krystalických struktur ve vlastním vzorku půdy

Látka	zastoupení %
SiO ₂	58
Ca(CO ₃)	5
(Na _{0.98} Ca _{0.02})(Al _{1.02} Si _{2.98} O ₈)	14
KAlSi ₃ O ₈	8
CaMg(CO ₃) ₂	2