

Ing. Petr P u s c h e l, VÚHU

Některé aspekty využití AAS v SHR

Atomová absorpční spektrofotometrie /AAS/ je fyzikálně-chemická metoda analytické chemie. Metoda dovoluje stanovit takové elementy Mendělejevovy periodické soustavy prvků, které mají charakter kovů nebo polokovů, tedy prvky metalické a metaloidní.

Principem metody je měření úbytku /absorpce/ monochromatického záření stanoveného elementu v absorpčním prostředí, ve kterém jsou připraveny volné atomy stanoveného elementu /analytu/ ve vzorku. Zařízení AAS je technicky značně náročné na optiku, jemnou mechaniku a řidicí i vyhodnocovací elektroniku. Oproti jiným fyzikálně-chemickým metodám analýzy je však AAS relativně finančně nejméně náročná. Kompletní zařízení AAS včetně bezplamenové techniky atomizace a periferních pomocných zařízení přijde na cca 1 milion devizových korun. Oproti tomu zařízení pro plazmovou optickou emisní spektrometrii /EAS/ nebo instrumentální neutronovou aktivační analýzu /INAA/ je několikanásobně nákladnější než technika AAS.

V podnicích SHR je AAS využívána od roku 1967 ve VÚHU v Mostě. V sedmdesátých letech byl pořízen pro jiné pracoviště VÚHU přístroj AAS 1 Karl Zeiss Jena z NDR, který má omezené použití. Tento přístroj je využíván pro stanovení některých makroelementů silikátové analýzy a pro stanovení otěrových kovů bezdemontážní diagnostiky motorů a strojů.

Prvý přístroj v SHR byl tedy pořízen v r. 1967. Šlo o přístroj Perkin-Elmer model 303. Přístroj byl používán v oddělení geochemie a petrografie pro stanovení Si, Ti, Al, Ca, Mg, Fe, K, Na, Li, Mn při silikátové analýze. Pro energetické závody situované v SHP byl využíván při analýzách nánosů turbín a ve vodním hospodářství elektráren. Od r. 1984 byla oblast využití přístroje plně přenesena na problematiku životního a pracovního prostředí.

V letech 1974 - 1980 byla v laboratoři odboru ŽPP oddělení LUJF vypracována metodika stanovení celé řady stopových prvků, které jsou z hlediska ochrany ŽP nejčastěji sledovanými u nás i ve světě. Jde o arzén, selén, rtuť, berylium, vanad, nikl, chrom, mangan, kobalt, měď, olovo, kadmium a zinek. Metodika byla zaměřena na stanovení těchto prvků v uhlí, v elektrárenských popílcích a v důlních vodách. Později byl okruh využití rozšířen o vody srážkové vertikální a vody srážkové horizontální /například námrazy/. V r. 1978 bylo rozhodnuto o využití stopové analytiky pro stanovení cizorodých látek, chemických elementů, v biologických materiálech. V posledních letech se rozšíření využití AAS týká i analýzy ovzduší.

V r. 1979 byl původní, již zcela nevyhovující přístroj P-E 303 nahrazen novým přístrojem z dovozu AA 775 ABO od firmy Varian. Pro jednotlivé výše uvedené oblasti využití AAS lze stručně charakterizovat motivace, potřeby, cíle a výsledky:

Uhelná analytika

Stanovení stopových elementů ve vzorcích uhlí z vrtů projektovaných velkolomů např. Kohinoor a Barbora. Cílem je vertikální a horizontální zmapování obsahu stopových elementů v uhelné sloji. Výsledky poslouží pro budoucí těžbu při rozhodování o možnostech využití uhlí jako chemické suroviny, možnost selektivní těžby s ohledem na ŽP při využití uhlí a způsobu jeho zpracování.

Dominantní postavení má analýza energetického uhlí. Doposud zcela chyběly vstupní údaje pro látkovou bilanci toxických elementů při spalování uhlí ve velkoelektrárnách s granulačními kotli. ÚVVP Praha řeší problematiku bilancování stopových elementů od r. 1976. Cílem jejich práce je určit bilanci množství elementu, který odchází s emisemi z elektráren do ovzduší. Lze konstatovat, že se tato práce daří. Výsledky kolektivu ÚVVP mají velký význam a jsou dosud v prezentovaném rozsahu ve světě ojedinělé. Podklady pro tuto činnost získané AAS jsou vesměs dílem VÚHU.

Příklad analytických výsledků vzorků uhlí z průzkumu velko-
lomu Kohinoor

Stav průzkumu z roku 1984

Stopový element	Minimální konc. / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ /	Střední konc. / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ /	Maximální konc. / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ /
As	2,6	42,0	750,0
Se	0,02	0,85	15,0
Hg	0,015	0,149	8,900
Be	0,04	1,90	18,00
V	2,0	65,0	550,0
Ni	5,0	29,0	220,0
Cr	1,0	55,0	450,0
Mn	6,5	130,0	2500,0
Co	1,0	2,8	45,0
Cu	0,4	54,0	380,0
Pb	0,9	13,0	85,0
Cd	0,01	0,19	5,8
Zn	3,0	37,0	390,0

Analýza popílků

V návaznosti na předcházející odstavec je nutno uvést, že stejně jako stanovení stopových prvků /SP/ v uhlí je pro bilance těchto prvků při spalování v granulačních kotlích potřeba znát obsahy SP ve všech hmotných tocích, ve všech výstupech popílků /škvára, popílek z mechanických odlučovačů, elektrostatických odlučovačů, únosu a úletu v komíně/.

Analýza popílků na obsah SP byla prováděna i z jiných hledisek a potřeb, kupříkladu z hlediska vyluhování SP z popílkové skládky nebo z hlediska použitelnosti plaveného popílku pro rekultivaci.

Průměrné výsledky analýz popílků z průřezu elektrárny Mělník III.
včetně spalovaného uhlí z roku 1983

Výsledky jsou uvedeny v $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ suchého vzorku

SP	Uhlí	Škvára	EKO	LUV0	E0	Únos	Úlet
As	18,0	25,0	28,0	22,0	43,0	11,5	31,0
Se	0,65	0,09	0,06	0,06	0,17	0,23	23,0
Hg	0,235	0,055	0,052	0,049	0,065	0,750	4,100
Be	0,34	0,08	0,15	0,19	0,12	0,16	0,27
V	17,0	7,8	16,0	20,0	25,0	25,0	19,0
Ni	21,0	7,0	6,5	21,0	8,0	12,0	16,0
Cr	31,0	14,0	15,0	24,0	22,0	18,0	19,0
Mn	85,0	44,0	49,0	52,0	45,0	43,0	33,0
Co	8,5	2,8	5,3	4,1	7,8	5,5	6,5
Cu	27,0	27,0	35,0	11,0	14,0	48,0	62,0
Pb	1,7	1,3	1,7	1,9	2,6	2,8	1,3
Cd	0,12	0,06	0,03	0,04	0,07	0,13	0,32
Zn	37,0	2,9	21,0	22,0	23,0	33,0	95,0

Analýza vod

Stanovení SP v důlních vodách umožňuje rozhodování o možnosti či nutnosti jejich čištění, případně naředění, pro bezpečné vypouštění do vodotečí.

Srážkové vody všech druhů umožňují sledovat obraz znečištění ovzduší a možné kontaminace půdy a biosféry.

Analýza vod v blízkosti skládek odpadů z chemických výrob, případně stopovací analýza za použití umělého radionuklidu, doplněná analýzou SP pomocí AAS, umožňuje usuzovat o možné kontaminaci podzemních vod i vod povrchových.

Jako příklad analýzy vod na obsah stopových prvků lze uvést hodnoty různých kontaminovaných vod ve srovnání s normou pro povrchové vody. (Hodnoty v $\mu\text{g.l}^{-1}$).

SP	Důlní voda lom MOST 7.11.1983	Srážková voda 1. čtvrtletí 1979				Námraza Krušné hory Klíný 1978	Skládka odpadu Nera- tovice	Norma povrchové vody
		Kopisty	Fláje	Pelhřimov	Prievidza			
As	0,6	5,93	5,90	3,11	35,31	68,8	< 2,3	50,0
Se	-	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	0,80	-	50,0
Hg	-	0,333	0,330	0,050	0,080	0,035	0,032	0,100
Be	< 0,2	0,07	< 0,05	< 0,05	< 0,05	-	-	-
V	< 10,0	< 18	< 18	< 18	< 18	< 18	-	5,0
Ni	142,0	12,5	6,8	9,0	5,0	8,2	-	50,0
Cr	9,0	1,40	1,50	1,60	1,60	1,8	-	100,0
Mn	2419,0	21,3	15,2	4,7	18,0	33,2	356,0	200,0
Co	54,0	-	-	-	-	-	-	-
Cu	15,0	38,5	56,2	1,6	1,7	3,6	49,0	50,0
Pb	< 0,10	14,5	18,0	11,5	15,7	56,0	54,0	50,0
Cd	4,00	2,54	2,25	2,63	5,54	2,38	3,02	10,0
Zn	40,0	1862,0	1075,0	31,0	296,0	147,0	-	50,0
Ag	-	2,56	6,70	1,83	3,27	< 0,3	-	10,0

Biologické materiály

Cizorodé látky, v našem případě některé chemické elementy, v biologických materiálech se ve VÚHU stanovují od r. 1978. Od té doby dochází k postupnému rozšiřování stanovení. Analýza jablek z produkce sadů v Modlanech, Vtelně a Ahníkově u Chomutova i z referenčních oblastí Rokycan a Tachova, měla prokázat stupeň kontaminace těchto plodin arzémem, rtutí, kadmiem, mědí, manganem a zínkem v průmyslové oblasti SHP. Výsledky analýz zcela jasně ukázaly, že obsahy těchto SP jsou ve srovnávací oblasti stejné jako v oblasti srovnávané. Vyhovují tedy náročným požadavkům směrnice Ministerstva zdravotnictví, určující nejvyšší přípustný obsah cizorodých látek v potravinách. Na základě tohoto výzkumu bylo možno objektivními výsledky podpořit projekty rekultivace výsypek a budování sadů na výsypkách koncernového podniku Doly Nástup v Tušimicích. Výsledky analýz plodů z produkce sadů v r. 1983 prokázaly správnost rozhodnutí o jejich vybudování. Celková plocha sadů obhospodářovaných n.p. Sempra bude činit 400 ha.

Sledování obsahů SP v biologických materiálech bylo postupně rozšířeno o některé druhy bobulovin. Získané výsledky jsou příznivé a pěstování bobulovin bude v SHP doporučováno. Dalšími materiály, které rozšiřují okruh sledování SP, jsou obilí, obilná sláma, některá krmiva, krmné komponenty a celá řada dalších plodin. V některých případech byl zjištěn určitý stupeň obohacení některým ze sledovaných SP. Výzkum pokračuje a je předpoklad, že v laboratoři VÚHU bude nutno zjišťovat kontaminaci potravinového řetězce i u biologických materiálů živočišného původu. V současnosti se sleduje ve spolupráci se Státním veterinárním ústavem v Terezíně kvalita mléka severočeských mlékáren z hlediska kontaminace olovem.

Ukázky některých výsledků analýz biologických materiálů, kterými jsou často potraviny nebo krmiva, je nutno uvést hodnotami směrnice pro potraviny a krmiva platné v ČSSR.

Směrnice pro:	As	Cd	Cu	Hg	Mn	Pb	Zn
potraviny všeobecně $\mu\text{g.g}^{-1}$	0,3	0,02	10,0	0,01	-	1	50
nápoje /víno/ $\mu\text{g.l}^{-1}$	0,2	0,01	3,0	0,001	-	0,3	5,0
krmné směsi $\mu\text{g.g}^{-1}$	2,0	0,3	12-125	0,1	250*	10*	250

* v sušině

Jako příklad výskytu SP v produkci některého ovoce uvádíme jablka druhu Golden Deliciouse z lokality Ahníkov u Chomutova.

Hodnoty v $\mu\text{g.g}^{-1}$ původního vzorku

Rok sklizně	As	Cd	Cu	Hg	Mn	Pb	Zn
1978	0,004	0,004	0,86	0,025	1,1	0,8	0,9
1979	0,0002	0,003	0,69	0,022	0,45	0,12	0,23
1980	0,0006	0,003	0,75	0,019	0,53	0,1	3,25
1981	0,0002	0,005	0,7	0,003	0,9	0,1	3,40
1982	0,001	0,005	0,38	0,0008	0,68	0,3	0,05
1983	0,05	0,005	3,49	0,0003	0,42	0,24	0,54
1984	0,04	0,002	0,82	0,0002	0,25	0,07	0,49

Podobně jsou charakterizovány i další odrůdy plodů jabloní. V dalších lokalitách Vtelno, Modlany nebo Sempra Tušimice jsou obsahy SP rovněž podobné.

Vína, jako hotový produkt ke konzumaci, lze například uvést takto: /hodnoty v $\mu\text{g.l}^{-1}$ * /

	As	Cd	Cu	Mg	Mn	Pb	Zn
CHRÁMCE Vavřinecké 1979	1	0,1	660	0,04	1210	5	1760
CHRÁMCE MÜller Thurgau 1979	1	0,1	550	0,18	640	5	880
MIKULOV MÜller Thurgau 1979	1	0,1	80	-	960	5	90
CHRÁMCE MÜller Thurgau 1980	2	1,0	35	0,525	1130	51	860
VALTICE MÜller Thurgau 1980	2	0,25	235	0,438	1025	32	670
VALTICE Vavřinecké 1980	2	0,12	235	0,538	924	47	958
CHRÁMCE MÜller Thurgau 1981	0,63	0,25	121	-	1620	85	2140
CHRÁMCE Vavřinecké 1981	0,69	0,20	627	-	1374	17	1726

* Pozor: směrnice udává mg.l^{-1} , proto je nutno údaje v uvedené tabulce pro posouzení dělit 1000.

Přehled výsledků některých dalších plodin přináší následující tabulka: /SP $\mu\text{g.g}^{-1}$ /

Plodina 1984	As	Cd	Cu	Hg	Mn	Pb	Zn
JIRKOV Vojtěška	0,86	0,372	9,9	0,022	63,9	1,68	67,4
VÝSYPKA Vojtěška	0,25	0,031	10,6	0,014	40,4	1,92	29,5
BENEŠOV Vojtěška	0,17	0,107	19,0	0,012	38,4	1,13	26,7
PRUNÉŘOV Jetelotráva	0,57	0,036	22,9	0,027	87,6	3,82	32,3
BENEŠOV Jetelotráva	0,17	0,073	23,8	0,009	63,3	2,87	20,5
PRUNÉŘOV Ječmen zrno	0,47	0,020	17,0	0,010	16,9	0,65	35,7
BENEŠOV Ječmen zrno	0,05	0,015	5,2	0,002	11,1	0,11	21,6
PRUNÉŘOV Ječmen sláma	1,18	0,165	6,0	0,013	26,8	0,99	32,6
BENEŠOV Ječmen sláma	0,49	0,186	5,7	0,020	37,6	3,29	32,4
PRUNÉŘOV Pšenice zrno	0,26	0,021	6,6	0,005	11,7	0,29	39,7
BENEŠOV Pšenice zrno	0,18	0,092	18,9	0,001	17,5	10,47	33,7

Velmi zajímavé jsou výsledky rozboru jedlých hub z různých lokalit. Podle literárních údajů mají některé houby výjimečnou schopnost vázat SP. Tato tvrzení jsme si ověřili. V tabulce, která bude následovat, jsou některé výsledky z roku 1984 udané v $\mu\text{g.g}^{-1}$ sušiny vzorku.

Lokalita druh	As	Cd	Cu	Hg	Mn	Pb	Zn	Se
<u>MOST-RESL</u>								
Hřib smrkový	2,86	5,33	39,3	0,79	12,8	2,6	114,5	11,7
Pýchavka obecná	56,2	1,10	159,9	1,72	39,7	14,3	250,8	14,8
Václavka	0,33	0,37	17,3	0,09	8,9	1,9	38,4	0,1
Žampion polní	0,78	10,35	45,4	0,43	10,0	2,9	102,3	-
<u>ŽATEC-HOŘESEDLY</u>								
Pýchavka obecná	35,2	1,57	63,9	4,05	9,9	7,8	168,6	5,4
Václavka	0,03	1,60	17,2	0,14	25,0	1,9	66,0	0,14
Suchohřib	0,96	0,46	39,1	0,19	11,1	1,5	137,0	-
<u>ZBIROH_U_PLZNE</u>								
Suchohřib	12,3	1,51	24,9	0,30	18,9	7,0	226,0	-
<u>HRADECKO</u>								
Suchohřib	0,60	0,38	33,2	0,39	10,2	1,7	110,5	-
<u>TRŽEBOŇ</u>								
Suchohřib	0,29	0,23	30,7	0,55	8,9	1,9	127,0	-
<u>MŠENO_U_MĚLNÍKA</u>								
Suchohřib	0,91	0,41	32,3	0,22	8,2	1,3	153,7	-
<u>PRACHATICE</u>								
Suchohřib	0,57	1,6	39,4	0,26	10,2	3,0	171,9	-

Užitečnými výsledky jsou rovněž analýzy některých léčivých rostlin, pěstovaných na rekultivované kopistické výsypce. Údaje opět v $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ sušiny. Pro odvar léčivé rostliny jako nápoje je nutno výsledky dělit 50.

Léčivka /r. 1984/	As	Cd	Cu	Hg	Mn	Pb	Zn
Podběl léčivý k v ě t	0,99	0,18	29,6	0,015	27,1	0,74	61,5
Ostropestřec ma- rianský s e m e n o	0,10	0,08	15,5	0,003	13,2	1,21	42,1
Sléz maurský l i s t	1,73	0,30	26,5	0,019	53,9	4,02	53,4

Referenční vzorky:

	As	Cd	Cu	Hg	Mn	Pb	Zn
<u>JZD_LIPOLICE</u> Ostropestřec ma- rianský s e m e n o	0,06	0,17	17,4	0,002	43,4	0,33	61,3
<u>RYCHNOV_N/KNĚŽNOU</u> Sléz maurský l i s t	0,22	0,81	9,6	0,017	71,3	2,16	96,2

Současná situace a perspektiva využití AAS

V současné době je stále v SHR k dispozici pouze jediné pracoviště, schopné sledovat obsahy SP pomocí AAS. Podle předpokladů měla být v průběhu 6. PLP zajištěna potřebná kapacita servisních a rutinních analýz pro potřebu SHR v laboratořích Báňských staveb závod 4 v Oseku u Duchcova již od roku 1983. Podle revidovaného projektu se tak má stát až od r. 1987. Množství úkolů narostlo v průběhu 7. PLP tak, že výzkumná činnost v oblasti stopové analytiky metalických a metaloidních kontaminantů životního a pracovního prostředí v SHR je podstatně limitována.

Přes tyto těžkosti, které v tomto příspěvku není vhodné dále rozebírat, pracoviště AAS ve VÚHU vypracovalo vhodné a použitelné metodiky stanovení SP, aplikovalo a realizovalo řadu autorských osvědčení v metodické praxi analytické chemie. Například zařízení pro přípravu volných atomů analytu elektrotermickou atomizací ve wolframovém atomizátoru získalo po úpravách na VŠCHT komerční podobu. Zařízení WETA-80, výrobek VŠCHT, a WETA-82, výrobek k.p. Laboratorní přístroje Praha, slouží na mnoha pracovištích ČSSR i v zahraničí.

Vypracovaná metodika stanovení rtuti, přes její neúspěch při normalizaci, je v současné době realizována ve formě jednoúčelového přístroje AAS pro stanovení stopových koncentrací Hg ve vzorcích všech druhů a skupenství. Přístroj je opět dílem spolupráce s VŠCHT v Praze, kde ve vývojových dílnách je v malé

sérii vyráběn.

Podle 8. PLP bude pracoviště AAS ve VÚHU vybaveno dalším přístrojem v průběhu roku 1986. Tento přístroj by měl být využíván pro stanovení stopových a ultrastopových koncentrací elementů pomocí techniky bezplamenové atomizace z kovového a grafického povrchu. Stávající přístroj, který bude v roce 1986 sloužit již 8 let, bude v důsledku technického opotřebení využíván pouze pro stanovení některých elementů plamenovou technikou v koncentračně optimálních a podoptimálních hranicích.

Perspektivně je uvažováno o přebudování nově provozované laboratoře přípravy vzorků v nové budově VÚHU na laboratoř s dvojitým pláštěm, vysokým stupněm čistoty pracoviště, zajištěného přetlakovou klimatizací a mnoha dalšími technickými opatřeními.

Za předpokladu rozvoje analytické chemie v SHR podle potřeb a podle světového trendu budou laboratoře revíru pravděpodobně též vybaveny přístroji AAS. Potom by laboratoř AAS ve VÚHU byla výzkumným, koordinačním a koncepčním pracovištěm SHR.

Výzkum ovlivnění životního a pracovního prostředí SP antropogenního původu si zasluhuje zvýšenou pozornost. Devizové prostředky uvolněné pro případný nákup přístrojové techniky mají poměrně rychlou návratnost. Obvykle bývá přístroj pro AAS při jednosměnném využívání zaplacen za 1 - 2 roky. V souvislosti s navrhovaným nákupem zařízení pro AAS pro potřeby revíru je potřeba též v předstihu uvažovat o jeho vhodném umístění a vytvoření dalších předpokladů ekonomického využívání včetně přípravy kádrových rezerv. Aby tyto návrhy mohly být realizovány, je bezpodmínečně nutno přednostně vybavit školicí pracoviště zejména přístrojovým vybavením. Atomové absorpční spektrofotometrie však není vždy optimálním řešením analytického problému. Jako příklad lze uvést stanovení arzenu. Pro AAS je nutný rozklad vzorku destruktivní chemickou technikou a poměrně pracné stanovení analytu metodou tvorby plynného hydridu a jeho atomizace ve zvlášt-

ním termickém atomizátoru. Daleko efektivnější se pro toto stanovení jeví metoda rentgenové fluorescenční spektroskopie /RFS/. Metoda je nedestrukční a umožňuje velmi rychle a s dostatečnou spolehlivostí určit obsah As v uhlí od koncentrací kolem 10 ppm a výše. Limitující je pořizovací cena RFS a nižší citlivost stanovení oproti AAS. Pro operativní rychlé stanovení arsenu v topných směsích je však metoda RFS nezastupitelná.

Podobně lze využít INAA pro stanovení celé řady elementů. Kvalitní zařízení pro INAA je však značně nákladné a je zapotřebí též zdroje neutronů. Počet takových zařízení v ČSSR nepřevyšuje jednotky. Přístrojů pro AAS je provozováno cca čtyřista.

Další možností analytického stanovení SP je plazmová optická emisní spektrometrie, která pracuje mnohakanálově a je vybavena počítačem. Při jednom měření lze současně vyhodnotit až 40 elementů. Cena přístroje dosahuje však až 5 milionů devizových korun.

V závěru našeho příspěvku lze konstatovat, že pouze výsledky analýz, získané v příslušně vybavených stopových laboratořích, budou správností a spolehlivostí na úrovni analytické chemie vyšších obsahů nebo se jim budou blížit. Pouze ve vybavené a dobře organizované stopové laboratoři bude možno využít možností, které moderní přístrojová technika nabízí. To se týká zejména citlivých instrumentálních metod. Možnosti analytické chemie makro a mikro-elementů nejsou zatím v SHR patřičně využity a doceněny. Důkazy o možnosti jejího využití jsou k dispozici a pevně věříme, že zákonitému vývoji v oblasti analytické chemie se nelze vyhnout.

Recenzoval: Ing. Stanislav Štýs
GŘ SHD Most