

# Západočeská univerzita v Plzni

FAKULTA PEDAGOGICKÁ  
KATEDRA CHEMIE

STANOVENÍ FOSFOREČNANŮ VE VZORCÍCH PŮDY FOTOMETRICKOU  
METODOU

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Bc. Josef Brandštýl  
*Učitelství pro SŠ, obor biologie – chemie*

Vedoucí práce: Ing. Jan Hrdlička, Ph.D.

Plzeň, červenec 2013

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně  
s použitím uvedené literatury a zdrojů informací.

Plzeň, 30. červenec 2013

Josef Brandštýl

## OBSAH

1	ÚVOD .....	5
2	TEORETICKÁ ČÁST .....	7
2.1	OPTICKÉ ANALYTICKÉ METODY .....	7
2.1.1	Elektromagnetické záření .....	7
2.1.2	Výměna energie mezi hmotou a zářením.....	9
2.1.3	Základní části přístrojů .....	11
2.1.4	Dělení spektrometrických metod .....	18
2.2	ANALYTICKÉ STANOVENÍ PRO FOTOMETRICKOU METODU .....	19
2.2.1	Stanovení koncentrace analytu .....	19
2.2.2	Hodnocení a chyby měření .....	20
2.3	NEDESTRUKTIVNÍ ARCHEOLOGIE .....	21
2.3.1	Geochemická analýza .....	23
2.3.2	Půdní fosfor .....	24
3	CÍLE PRÁCE .....	27
4	REŠERŠE .....	28
4.1	FOSFÁTOVÁ PŮDNÍ ANALÝZA VE SVĚTĚ .....	28
4.2	FOSFÁTOVÁ PŮDNÍ ANALÝZA V ČR .....	30
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	31
5.1	CHEMIKÁLIE, ROZTOKY A ČINIDLA.....	31
5.1.1	Výčet použitých chemikálií .....	31
5.1.2	Ředěná kyselina sírová $H_2SO_4$ .....	31
5.1.3	Roztok molybdenanu amonného v kyselině sírové .....	31
5.1.4	Extrakční činidlo – Mehlich-3 .....	32
5.1.5	Vybarvovací činidlo.....	32
5.1.6	Zásobní roztok dihydrogenfosforečnanu draselného .....	33
5.1.7	Roztoky kalibrační křivky .....	33
5.2	PŘÍSTROJE A VYBAVENÍ.....	34
5.2.1	Chemické sklo .....	34
5.2.2	Pomůcky .....	34
5.2.3	Přístroje .....	34
5.2.4	Spektrofotometr Hitachi U – 2001 .....	34
5.3	POSTUPY .....	35
5.3.1	Odběr vzorků .....	35
5.3.2	Příprava vzorků a vážení.....	36
5.3.3	Extrakce .....	36
5.3.4	Vybarvování .....	37
5.3.5	Měření na spektrofotometru .....	37
5.3.6	Kalibrace spektrofotometru .....	39
5.3.7	Stanovení mezních koncentrací.....	40
6	VÝSLEDKY A DISKUSE .....	42
6.1	EXTRAKCE.....	42
6.1.1	Mletí vzorků .....	43
6.2	HLOUBKA ODBĚRU VZORKU .....	44
6.3	KOMPARACE VÝSLEDKŮ ANALÝZY S ARCHEOLOGICKÝM VÝZKUMEM.....	45
6.4	KOMPARACE VÝSLEDKŮ S METODOU XRF .....	47
7	ZÁVĚR.....	49

8 SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK A GRAFŮ .....	50
9 SEZNAM LITERATURY A ZDROJŮ INFORMACÍ .....	51
10 RESUMÉ .....	52

## 1 ÚVOD

Fosfor je hojný prvek vyskytující se v přírodě ve formě fosforečnanů. Fosforečnany, někdy také označované jako fosfáty, jsou chemické sloučeniny obsahující fosforečnanový anion  $\text{PO}_4^{3-}$ , který vzniká odtržením vodíků z kyseliny trihydrogenfosforečné. Zároveň je fosfor důležitým biogenním prvkem, který se vyskytuje ve významných množstvích v živých organismech. Při rozkladu organické hmoty se fosforečnany uvolňují zpět do půdy. V půdě dochází poměrně rychle k jejich vazbě na sorpční komplex, tím se některé formy fosforu stávají stabilními a zůstávají v půdě velmi dlouhou dobu, přičemž se jejich množství výrazně nemění. Jejich množství v půdě je pak možné zkoumat chemickými metodami fosfátové půdní analýzy. Toho se využívá v metodách nedestruktivní archeologie, jelikož hromadění organické hmoty je často úzce spojeno s antropogenní aktivitou.

První metody fosfátové půdní analýzy vznikly pro potřeby agronomie a pro potřeby archeologie začaly být využívány v první polovině 20. století. Postupně docházelo k jejich rozvoji a modernizaci, výsledkem je velké množství různých metod fosfátové půdní analýzy, které lze pro potřeby archeologie využít. Rozdíly mezi jednotlivými metodami jsou především ve způsobu extrakce a použitých extrakčních činidlech, následně ve způsobu měření koncentrace analytu. Každá metoda se zaměřuje na extrakci určitých forem půdního fosforu, to vede k rozdílným výsledkům a rozdílným možnostem jejich interpretace. Vhodnost využití dané metody pro konkrétní potřeby archeologie je proto často předmětem diskuse.

Cílem této práce je především navrhnout metodu stanovení množství fosforečnanů ve vzorcích půdy pro archeologickou praxi a metodu validovat. Navržená metoda bude aplikována na sadu vzorků systematicky odebraných v prostoru zaniklé usedlosti, která bude podrobena archeologickému odkryvu. Výsledky analýzy tedy bude možné jednoznačně porovnat s výsledkem archeologického odkryvu. Porovnání by mělo vykazovat korelaci výsledků chemické analýzy a archeologického odkryvu.

Diplomová práce má dvě základní části, část teoretickou a experimentální. Teoretická část je věnována optickým analytickým metodám – popis principů, využívaných přístrojů a dělení metod; dále popisu vyhodnocení výsledků analýzy, nedestruktivní

archeologii a půdnímu fosforu. Za teoretickou částí se nachází krátká rešerše. Experimentální část je dále rozčleněna na část popisující použité chemikálie a jejich výrobu, následuje popis přístrojového vybavení a nakonec popis jednotlivých postupů, počínaje odběrem vzorků a konče vlastním měřením na spektrofotometru. Na experimentální část navazuje část věnovaná vyhodnocení výsledků analýzy a diskuzím k jednotlivým částem celého procesu.

Děkuji Ing. Janu Hrdličkovi, Ph.D. za vedení mé diplomové práce, za jeho čas, věcné rady a připomínky. Zároveň děkuji katedře chemie FPE ZČU za možnost zpracování vzorků v laboratořích, využívání vybavení, přístrojů a chemikálií. V neposlední řadě děkuji Mgr. Petru Baierlovi a Mgr. Lukáši Holatovi za poskytnutí vzorků a výsledků jejich archeologického výzkumu na dané lokalitě.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 OPTICKÉ ANALYTICKÉ METODY

Chemická analýza je souhrn činností vedoucích ke stanovení přítomnosti, nebo množství chemických látek ve vzorku. Optické metody jsou fyzikálně-chemické metody, jejichž podstatou je interakce elektromagnetického záření se zkoumanou látkou (atomem, molekulou) v homogenním prostředí.

Optické metody lze rozdělit do dvou základních skupin. První skupinou jsou metody, při nichž dochází k výměně energie mezi zářením a zkoumanou látkou. Touto výměnou se rozumí absorpce, nebo emise záření. Souhrnně se metody patřící do této skupiny nazývají spektrální (spektrometrické) metody. Druhou skupinou jsou metody, při kterých nedochází k výměně energie mezi zkoumanou látkou a zářením. Při těchto metodách zkoumaná látka pouze určitým způsobem ovlivňuje vlastnosti procházejícího záření, např. rychlost, stáčení roviny polarizovaného světla či rozptyl. Do této skupiny patří například refraktometrie a polarimetrie.<sup>(1, 2)</sup>

#### 2.1.1 ELEKTROMAGNETICKÉ ZÁŘENÍ

Elektromagnetické vlnění má duální podstatu, tj. vlnově-korpuskulární charakter záření. Podle této teorie má záření vlastnosti vlnové (ohýbá se, odráží, láme, atd.) a také se chová jako proud elementárních kvant energie, fotonů, které se pohybují jako částice. Elektromagnetické záření charakterizuje několik základních veličin. Jsou to:

- Frekvence (kmitočet)  $\nu$  – udává počet kmitů za sekundu. Jednotkou je 1 hertz (Hz), který označuje jeden kmit za sekundu. Většinou se používá násobků jednotky (kHz, MHz).
- Vlnová délka  $\lambda$  – je dráha, o kterou postoupí vlna za dobu jednoho kmitu. Ve spektrálních metodách se nejčastěji používá jednotka  $\mu\text{m}$  ( $10^{-6}$  m) a nm ( $10^{-9}$  m).
- Vlnocet  $\tilde{\nu}$  – je odvozen od vlnové délky ( $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ ), označuje počet vln připadajících na dráhu 1 cm. Jednotkou je  $\text{cm}^{-1}$ .
- Rychlost záření  $v$  – udává vzdálenost, o kterou postoupí vlna za sekundu. Je dána vztahem  $v = \nu \cdot \lambda$ . Ve vakuu má elektromagnetické záření rychlost  $c$ , která má

hodnotu  $2,9979 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . V ostatních prostředích je rychlost poněkud nižší, tyto rozdíly však běžně neuvažujeme. Pro zjednodušení pokládáme  $v = c$ .

Kmitočet, vlnová délka, vlnočet a rychlost záření spolu souvisejí vztahem:

$$v = \frac{v}{\lambda} = v \cdot \tilde{\nu}$$

Souvislost mezi vlnovými a korpuskulárními (energií) vlastnostmi popisuje vztah odvozený Planckem:

$$E = h \cdot \nu$$

kde  $h$  je Planckova konstanta ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ). Z této rovnice plyne, že energie záření je přímo úměrná jeho frekvenci. Tuto rovnici lze dále upravit do tvaru:

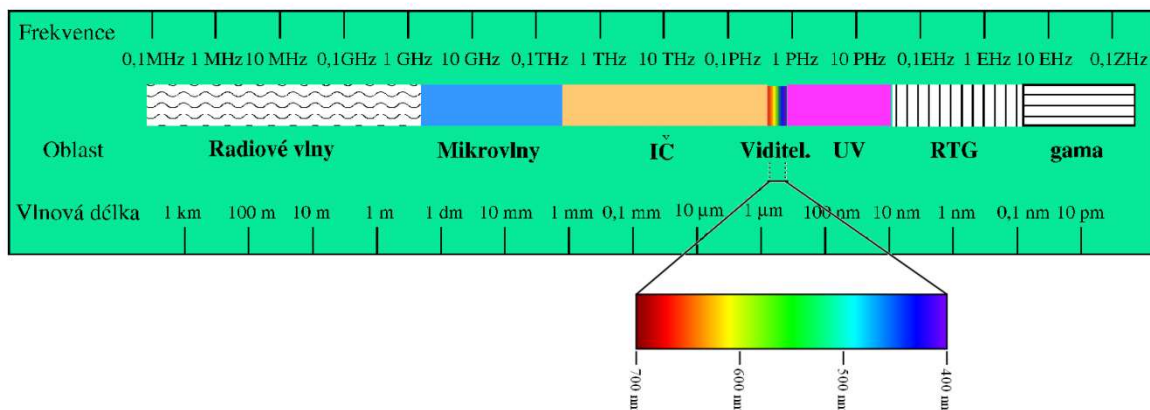
$$E = h \frac{v}{\lambda}$$

z něž dále plyne, že energie záření je nepřímo úměrná jeho vlnové délce. Pohybující se částici je přiřazena určitá vlnová délka de Borglieovým vztahem:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

kde  $m$  je hmotnost částice.

Z hlediska vlnových délek můžeme záření rozdělit na polychromatické, které obsahuje interval vlnových délek, nebo monochromatické, které obsahuje jednu vlnovou délku. Elektromagnetické spektrum zahrnuje elektromagnetické záření všech vlnových délek (Obrázek 1).<sup>(1,3)</sup>



Obrázek 1 Elektromagnetické spektrum<sup>(4)</sup>



### 2.1.2 VÝMĚNA ENERGIE MEZI HMOTOU A ZÁŘENÍM

Atomy a molekuly mohou měnit svůj energetický stav přijutím, nebo vyzářením energie. Na základě této skutečnosti dochází k výměně energie při interakci mezi hmotou a zářením. Tato přijatá, nebo vyzářená energie však může nabývat pouze určitých diskrétních hodnot. Množství vyměněné energie se v jednotlivých případech liší a je dáno velikostí rozdílu  $\Delta E$  mezi počátečním  $E_{poč}$  a konečným stavem  $E_{kon}$ , přičemž platí:

$$\Delta E = E_{kon} - E_{poč} = h \cdot \nu = h \frac{v}{\lambda}$$

V atomech přijímají, nebo vyzařují energii pouze elektrony, přičemž změna energie odpovídá obsazení určitých elektronových energetických hladin, které se vzájemně liší hodnotou energie  $\Delta E_{el}$ .

Molekuly se skládají z atomů, a proto se v molekulách také nacházejí elektronové energetické hladiny. Energie je však navíc ovlivňována pohybem jednotlivých atomů, které neustále vibrují kolem svých rovnovážných poloh daných chemickou vazbou. Jednotlivým vibračním stavům odpovídá určitá energie. Vlivem vibračního pohybu atomů dochází k rozštěpení elektronových energetických hladin na vibrační energetické podhladiny. Rozdíl energie mezi vibračními podhladinami ( $\Delta E_{vibr}$ ) je mnohem menší než mezi elektronovými hladinami. Další pohyby vykonává molekula jako celek a to především v plynném stavu. Tyto pohyby se nazývají rotační a jejich energie je kvantována. Vlivem rotačního pohybu molekuly dochází k rozštěpení vibračních hladin na rotační energetické podhladiny. Rozdíl energie mezi jednotlivými rotačními stavy ( $\Delta E_{rot}$ ) je velmi malý a platí tedy vztah:<sup>(1)</sup>

$$\Delta E_{rot} < \Delta E_{vibr} < \Delta E_{el}$$

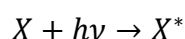
### ATOMOVÁ A MOLEKULOVÁ SPEKTRA

Spektrum obsahující všechny vlnové délky v určitém rozsahu se nazývá spojité spektrum. Při interakci s atomem či molekulou dochází k absorpci, nebo emisi určitých vlnových délek spojitého spektra. Energetické přechody v atomech a molekulách při interakci s elektromagnetickým zářením ovlivňují jejich spektra. Atomová spektra jsou čárová, protože lze jednotlivé energetické přechody rozlišit. Těchto přechodů v atomu je totiž daleko méně, než přechodů v molekulách. V molekule způsobuje velký počet

energetických přechodů, vzájemně se lišících jen velmi malým množstvím energie, jejich splývání do pásů. Molekulová spektra jsou pásová.<sup>(1)</sup>

### ABSORPCE A EMISE ZÁŘENÍ

**Absorpce** záření je interakce látky  $X$  (atom, molekula) se zářením o hodnotě energie odpovídající  $h\nu$  při níž látka energii přijímá:



Látka absorbuje záření o různých vlnových délkách v závislosti na jejích energetických hladinách. Soubor vlnových délek, které látka absorbuje, se nazývá absorpční spektrum. Absorpční spektrum je pro danou látku charakteristické. Na základě absorpčního spektra lze látku identifikovat, případně usuzovat o její struktuře, jedná se tedy o ukazatel kvalitativní.

Při analýze kvantitativní, tedy velikosti absorpce, můžeme zjišťovat několik veličin: **Propustnost**  $T$  (transmittance), ta je definována poměrem světelného toku monochromatického záření propuštěného látkou po absorpci ( $\Phi$ ) k světelnému toku vstupujícího záření ( $\Phi_0$ ):

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0}$$

**Absorptanci**  $\alpha$ , která je vyjádřením podílu světelného toku absorbovaného monochromatického záření k světelnému toku záření vystupujícího:

$$\alpha = \frac{\Phi_0 - \Phi}{\Phi_0} = 1 - T$$

Nebo **Absorbanci**  $A$ , ta je definována jako:

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = -\log T = \log \frac{1}{T}$$

Z uvedených vztahů plynou krajní hodnoty veličin:  $T < 1; 0 >$ ,  $\alpha < 0; 1 >$ ,  $A < 0; \infty >$ . Pro účely kvantitativní analýzy se užívá vztahu mezi veličinou (nejčastěji absorbancí) měřenou při určité vlnové délce, koncentrací látky ve vzorku  $c$  [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] (absorbující monochromatické záření) a délkou absorbujícího prostředí  $l$  [cm]

$$A = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c$$

kde  $\varepsilon_\lambda$  [ $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ] je molární absorpční koeficient (konstanta pro danou látku za daných podmínek při určité vlnové délce). Tento vztah se nazývá Lambert-Beerův zákon. Z tohoto zákona vyplývá, že propuštěný světelný tok monochromatického záření exponenciálně klesá s hodnotou délky absorbujícího prostředí  $l$  a koncentrací  $c$ :

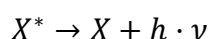
$$\Phi_\lambda = \Phi_{0,\lambda} \cdot 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot c}$$

Tento zákon je limitní (jeho platnost má určitá omezení):

- Pro monochromatické záření.
- Pro ředěné roztoky ( $c < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).
- Absorbující částice nepodléhají žádným změnám.
- V měřeném systému existuje pouze jedna složka absorbující při dané vlnové délce. Absorbance je aditivní veličinou, absorbuje-li záření dané vlnové délky více složek, je celková absorbance sumou absorbancí jednotlivých složek:

$$A = \sum_{i=1}^n A_i = \sum_{i=1}^n \varepsilon_{\lambda,i} c_i l$$

**Emise** záření je opakem absorpce. Excitovaná látka  $X^*$  přechází velmi rychle ( $\mu\text{s}$ , ns) zpět do nižších stavů nebo až do základního energetického stavu spontánní emisí. Látka vysílá, pro ni charakteristické, záření  $h\nu$ , čímž se zbavuje energie:



Množství emitovaného záření je vyjádřeno Scheiben-Lomakinovým vztahem:

$$\log \Phi = b \cdot \log c + \log a$$

Kde  $c$  je koncentrace látky ve vzorku,  $a$  a  $b$  jsou konstanty charakteristické pro danou čáru ve spektru a experimentální podmínky, hodnota  $\Phi$  závisí na vlnové délce.<sup>(1,2,3,5)</sup>

### 2.1.3 ZÁKLADNÍ ČÁSTI PŘÍSTROJŮ

Všechny typy spektrometrických přístrojů obsahují několik základních částí, které jsou pro všechny metody společné, přestože se od sebe metody často liší po experimentální stránce. Tyto základní části pak mohou být řazeny v uspořádání jednopaprskovém, nebo je využíváno uspořádání dvoupaprskové.

## ZDROJE ZÁŘENÍ

Základní podmínkou pro možnost využití světelného zdroje pro spektrometrickou analýzu je, aby jeho záření bylo časově stálé a dostatečně intenzivní.

Pro metody využívající emisi záření excitovaného vzorku se pro dodání energie využívá tepla plamene, elektrického výboje, speciálních plazmových zdrojů, laserů nebo urychlených částic.

V metodách využívajících absorpci záření vzorkem jsou základními typy zdrojů rozžhavené tuhé látky (emitující spojité záření), elektrické výboje v plynech a parách kovů (poskytující spektrum spojité, nebo čárové) a lasery (poskytující spektrum čárové).

Rozžhavené tuhé látky emitují, v závislosti na své teplotě, záření v oblasti ultrafialové, viditelné a infračervené. V UV oblasti se těchto zdrojů nevyužívá z důvodu příliš vysokých teplot žhavení. V oblasti VIS se používá wolframová lampa. Ta je tvořena wolframovým drátem umístěným ve skleněné nebo křemenné baňce plněné argonem. Drát je zahříván na teplotu 2 500 °C. Poskytuje spojité záření v rozsahu 320 nm až do blízké IČ oblasti. Pro celou IČ oblast se využívají tyčinky z karbidu křemíku, tzv. Globar. Dále se využívá keramický materiál obsahující oxidy  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Er_2O_3$  – tzv. Nernstova tyčinka. Tyto oxidy jsou žhavené volně na vzduchu na teplotu 1500 – 2000 °C.

Zdroje záření využívající elektrický výboj v plynech a parách kovů se nazývají výbojky. Atomy plynů jsou excitovány proudem elektronů mezi dvěma elektrodami, čímž dochází k emisi záření. Výbojky poskytují za nízkých tlaků plynů čárové spektrum v UV a VIS oblasti. Mezi takové patří rtuťová a sodíková výbojka. Za vysokých tlaků plynů poskytují spojité UV záření, např. vodíková a deuteriová výbojka poskytují záření v rozsahu 160 – 380 nm, xenonová výbojka poskytuje záření v rozsahu 250 – 1000 nm, nebo rtuťová vysokotlaká výbojka poskytuje záření v UV až do vzdálené IČ oblasti.

Lasery (Light Amplifier by Stimulated Emission of Radiation = světelné zesílení pomocí stimulované emise záření) využívají vynucené emise fotonů excitovaných atomů a molekul v metastabilním stavu. Toto emitované záření lze vysílat do značné vzdálenosti bez ztrát rozptylem – je koherentní. Záření je zároveň vysoce monochromatické a koncentrované do úzkého paralelního svazku. Vlnová délka leží v oblasti viditelného nebo infračerveného záření.<sup>(1,2,3)</sup>

**DISPERZNÍ SYSTÉM**

Mezi disperzní systém patří monochromátory a filtry, které tvoří základní optickou část přístrojů. Jejich funkcí je vymezení záření o určitém intervalu vlnových délek.

**Filtry** jsou jednodušší zařízení, ve kterých dochází k selektivní absorpci určité části spektra, zatímco požadovaná část spektra je propuštěna (tzv. spektrální propustnost). Jejich charakteristiky jsou odvozeny z tzv. křivky propustnosti  $T = f(\lambda)$  (Obrázek 2).

$T$  – transmittance

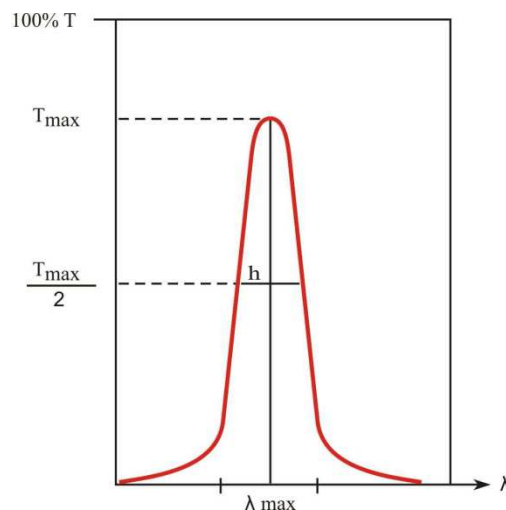
$T_{max}$  – transmittance maximální

$T_{max \frac{1}{2}}$  – poloviční hodnota maximální transmittance

$h$  – pološířka

$\lambda$  – vlnová délka

$\lambda_{max}$  – vlnová délka, při které je  $T_{max}$

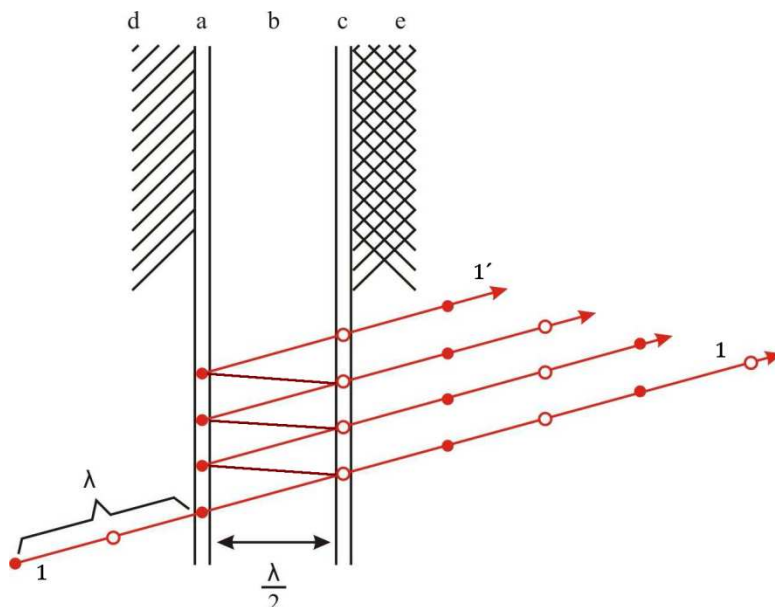


Obrázek 2 Křivka transmittance<sup>(2)</sup>

Barevné absorpční filtry se používají především v oblasti VIS. Jsou tvořené propustným sklem, které je vybarveno oxidy některých kovů, nebo je pokryto vrstvou želatiny vybarvené organickými barvivy. Propouští pásmo o šířce asi 30 – 80 nm. Tzv. pásové filtry pak propouštějí záření o větším rozsahu vlnových délek (> 100 nm). Bylo využíváno i kapalinových filtrů (kvyety naplněné barevným roztokem anorganických solí).

Mnohem užší rozsah záření lze vymežit pomocí různých druhů tzv. interferenčních filtrů (viz Obrázek 3). Jejich spektrální šíře nepřesahuje 10 nm a mají značně vysokou světelnou propustnost. Jejich funkce je založena na mnohonásobné interferenci záření mezi meznými plochami, které mají výborné odrazové vlastnosti. Výsledkem interference je zesílení požadovaných vlnových délek. Paprsek (1) ze zdroje záření částečně prochází a částečně se vícenásobně odráží mezi polopropustnými vysoce odrážejícími stříbrnými filmy  $a$  a  $c$ . Je-li splněna podmínka interference, tak paprsek prošlý (1) a paprsek vycházející po mnohonásobném odrazu (1') interferují. Interference je splněna za daných podmínek (tloušťka  $\frac{\lambda}{2}$  dielektrické vrstvy  $b$ , úhel dopadu paprsku 1) jen pro určitou

vlnovou délkou, která je dvojnásobkem tloušťky dielektrické vrstvy  $b$ . Vrstvy  $d$  a  $e$  jsou krycí skleněné vrstvy. Ještě vyšší selektivity dosahují tzv. dvojité interferenční filtry, které mají spektrální šíři 1,2 – 3,0 nm.



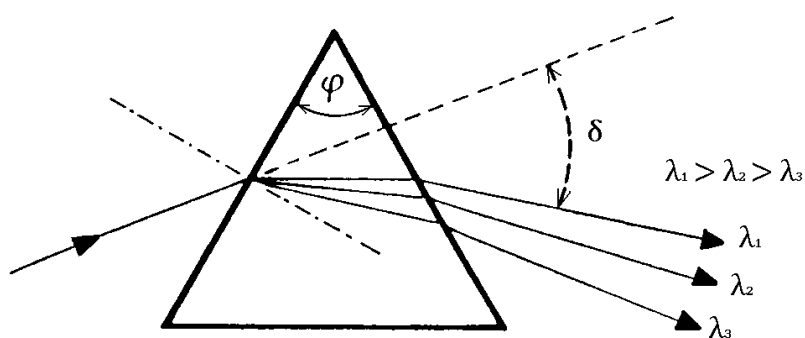
Obrázek 3 Princip interferenčního filtru<sup>(2)</sup>

**Monochromátory** rozdělují vstupující záření na řadu monochromatických paprsků, ze kterých je vybrána požadovaná vlnová délka. Skládají se ze vstupní štěrbinu, disperzního prvku a výstupní štěrbinu (případně ještě pomocné optiky). Jako disperzní prvky se využívají hranoly a mřížky.

Hranoly byly používány jako hlavní disperzní prvek ve starších přístrojích. Rychlost světla v prostředí s absolutním indexem lomu větším než 1 závisí na jeho frekvenci, proto je index lomu různý pro různé vlnové délky (disperze světla). Vztah indexu lomu  $n$  a vlnové délky záření  $\lambda$  vyjadřuje rovnice:

$$n = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4}$$

kde  $a$ ,  $b$  a  $c$  jsou konstanty charakterizující dané prostředí – materiál hranolu. S růstem vlnové délky se zmenšuje index lomu (Obrázek 4). Optický hranol je charakterizován tzv. úhlovou disperzí.



Obrázek 4 Rozklad polychromatického záření hranolem

Mřížka je realizována destičkou z různých materiálů, je opatřena různým počtem rovnoběžných čar nebo vrypů, jejichž počet se liší na základě využití pro různé oblasti spektra (např. pro IČ je to 30 – 300 / 1 mm). Na mřížce dochází k rozkladu záření difrací (ohybem) a k odrazu záření. Dále mohou být mřížky s úzkou štěrbinou, kterou prochází svazek rovnoběžných paprsků, z části dojde k jejich ohybu, přičemž úhel ohybu je závislý na vlnové délce záření. Za mřížkou dochází k interferenci a tedy zesílení určitých vlnových délek. Zvláštním typem jsou mřížky echelle, které mají široké ploché vrypy a velký úhel dopadu záření, pracující ve vysokých řádech spektra. Často využívaným typem je dutá mřížka, která zároveň slouží jako zaostřovací prvek.<sup>(1,2,3,5)</sup>

### POMOCNÁ OPTIKA

Pomocná optika slouží k vedení, popř. zaostřování paprsků. Umožňuje maximální využití světelného zdroje. Důležitým kritériem pro materiály pomocné optiky je spektrální propustnost, ve sledované oblasti vlnových délek nesmí materiál absorbovat záření.

Mezi pomocnou optiku se řadí zrcadla, která slouží ke změně směru paprsků (rovinná zrcadla), nebo k zaostřování (dutá zrcadla); různé typy čoček, které mají především zaostřovací funkce; odrazové hranoly; clony, sloužící k regulaci průřezu proudu paprsků.

### KYVETY

Kyvety slouží k vložení roztoku se vzorkem do dráhy záření ve spektrálním přístroji. Mají přesně dané parametry a musí splňovat podmínku spektrální propustnosti, tedy propouštět záření příslušné vlnové délky. Jsou vyrobeny z optického skla, z křemenného skla, nebo mohou být plastové (určené na jednorázové použití). Tvar kyvet

může být planparalelní (vymezený dvěma rovnoběžnými stěnami), válcový, v moderních přístrojích se využívá průtokových kyvet, které mají tvar trubiček či kapilár.

### DETEKTORY ZÁŘENÍ

Detektory elektromagnetického záření slouží k detekci a převodu (transformaci) energie záření, v jinou formu energie, kterou je možné jednoduchým způsobem měřit. Volba detektoru závisí především na oblasti měřeného spektra.

Nejčastěji se energie záření převádí na energii elektrickou (fotoelektrické a termoelektrické články). Také lze využít ionizačních účinků (proporcionální počítače) nebo fotochemické reakce (fotografická detekce).

**Fotoelektrické články** se používají pro oblasti UV, VIS a blízkého IČ záření. Jsou založené na vnějším, nebo vnitřním fotoelektrickém efektu.

Při vnějším fotoelektrickém jevu dopadá foton na fotocitlivou vrstvu katody (vrstva kovu) a vyráží z ní elektrony. Proud těchto elektronů směřuje k anodě, vzniká elektrický proud. Do této skupiny detektorů patří fotonky a fotonásobiče.

Fotonky mohou být vakuové, nebo plněné inertním plynem. Schéma fotonky ukazuje Obrázek 5. Foton dopadající na katodu, pokrytou např. vrstvou alkalického kovu, uvolní z katody elektrony, čímž se zvýší počet nosičů náboje v systému a odpovídajícím způsobem vzroste elektrický proud. Elektrony putují k anodě, která je tvořena kovovou sítkou.

Fotonásobič (Obrázek 6) je tvořen fotokatodou, anodou a soustavou dynod, které jsou umístěny v baňce s vakuem opatřené patičí s děličem napětí. Vstupním křemenným okénkem vstupuje záření a dopadá na katodu. Z katody jsou vyraženy elektrony, které jsou urychlovány vloženým elektrickým polem. Elektrony dopadají postupně na jednotlivé dynody. Každý elektron vyrazí z dynody několik sekundárních elektronů, které dopadají na následující dynody. Totéž se opakuje na dalších dynodách. Všechny elektrony nakonec dorazí k anodě. Tím dochází k zesílení proudu, které je řádově  $10^6$ . Díky tomuto zesílení je možné měřit záření nejmenších světelných kvant. Napětí vložené mezi katodu a anodu je 500 – 1200 V a je rovnoměrně rozloženo mezi jednotlivé dynody. Katoda je vyrobena z velmi čistého kovu (cesia), nebo ze směsi oxidů (Bi-Ag-O-Cs). Kvalitu fotonásobiče



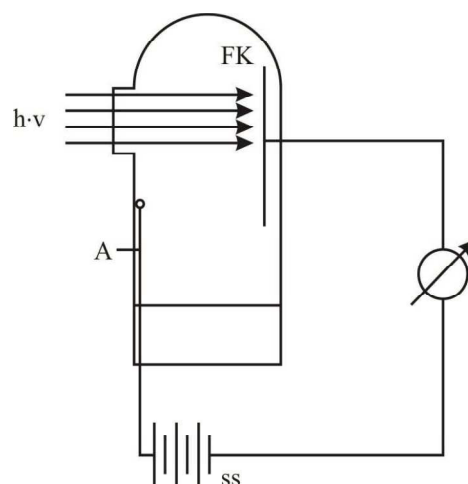
ovlivňuje hodnota temného proudu, který prochází při vloženém napětí bez dopadu záření a výrazně se podílí na celkovém šumu fotonásobiče.

*FK* – fotokatoda

*A* – anoda

$h \cdot \nu$  – vstupující záření

*ss* – stejnosměrný proud



Obrázek 5 Schéma fotonky<sup>(2)</sup>

*K* – fotokatoda

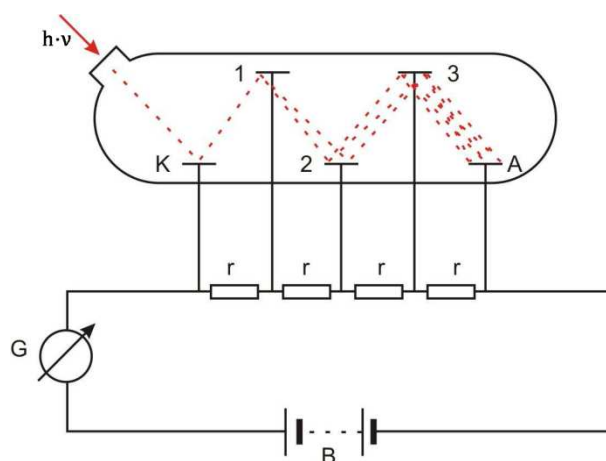
$h \cdot \nu$  – vstupující záření

1, 2, 3 – dynody

*A* – anoda

*B* – zdroj

*G* – ampérmetr



Obrázek 6 Schéma fotonásobiče<sup>(2)</sup>

Vnitřního fotoelektrického jevu využívají polovodičové fotoelektrické články. V křemíkové fotodiodě je vnější napětí připojeno na krystal křemíku v závěrném směru. V jedné krajní oblasti se nachází přebytek elektronů, v druhé krajní oblasti přebytek děr přičemž proud neprochází. Po dopadu záření se uvolní elektrony uvnitř materiálu polovodiče (vodivé elektrony) a polovodič může vést elektrický proud, který se měří. Detekce je limitována energií fotonu, vlnová délka musí být menší než  $1,2 \mu\text{m}$ . V moderních detektorech jsou zaváděna diodová pole – detektory DA (*Diode array*), nebo snímače s nábojovou vazbou – detektory CCD (*Charge Coupled Device*). Ty umožňují měřit najednou více vlnových délek v široké oblasti spektra, popř. spektrum zobrazit.

**Fotografická detekce** je jedním z nejstarších způsobů, dosud využívaná pro rentgenové záření. Fotochemická reakce bromidu stříbrného, který se nachází v citlivé fotografické vrstvě, je způsobena dopadajícím zářením. Dopadající záření je úměrné množství stříbra, které je vyloučeno při vyvolání. Vzniklé zčernání je měřeno pomocí mikrofotometrů. Metodou lze měřit záření o velmi slabé intenzitě díky možnosti dlouhodobé expozice. Metoda je časově náročná a vyznačuje se komplikovanou závislostí mezi dopadajícím zářením a získaným záznamem.

**Tepelné detektory** využívají tepelných vlastností infračerveného záření. Termočlánky mají spoj dvou různých kovů (Sb + Bi nebo Ag + Pt), na který dopadá záření. Po dopadu záření se zvyšuje napětí, které je následně měřeno.

Modernější a používanější než termočlánky jsou tepelné detektory využívající změny polarizovatelnosti feroelektrických látek v závislosti na teplotě, tzv. pyroelektrické detektory. Příkladem jsou detektory TGS (triglycinsulfát) nebo DTGS (deuterovaný triglycinsulfát).<sup>(1,2,3,5)</sup>

## VYHODNOCOVACÍ ZAŘÍZENÍ

Signál vycházející z detektorů je velmi často veden přes zesilovač, který poměrně slabý signál zesiluje. Signál je v moderních přístrojích zpracováván a vyhodnocován počítačovými programy. Využívání počítačů umožňuje zobrazovat a vyhodnocovat celá spektra a následně napomáhá např. kurčování struktury a identifikaci látek v analyzovaných vzorcích.

### 2.1.4 DĚLENÍ SPEKTROMETRICKÝCH METOD

Spektrometrických metod je velké množství a interpretace jejich dělení se může v různých zdrojích lišit. Všechny metody však lze charakterizovat na základě tří hlavních kritérií. Prvním kritériem je, zdali při interakci mezi hmotou a zářením dochází k absorpci nebo emisi záření. Podle tohoto kritéria lze metody rozdělit na dvě základní skupiny – metody absorpční a emisní.

Druhým kritériem je, jestli při interakci mezi hmotou a zářením dochází ke změnám energie atomů nebo molekul. Podle tohoto kritéria lze rozdělit metody na metody atomové spektrometrie a metody molekulové spektrometrie.

Třetím kritériem je rozsah vlnových délek, tedy určitá oblast elektromagnetického spektra, kterého se v dané metodě využívá.

Příkladem rozdělení spektrometrických metod v závislosti na využívané oblasti spektra ukazuje Tabulka 1.<sup>i (1,3)</sup>

Tabulka 1 Rozdělení spektrometrických metod v závislosti na využívané oblasti spektra<sup>(1)</sup>

Délka vlny (řádově)	Druh záření	Spektrální metoda	Interakce
m	radiové vlny	NMR	s magneticky orientovanými jádry
cm	mikrovlny	EPR	s magneticky orientovanými elektrony
μm	infračervené záření (IČ)	IČ spektrometrie	s vibračními a rotačními stavy molekul
nm	viditelné a ultrafialové (VIS, UV)	UV, VIS spektrometrie	s vnějšími elektrony ve valenčních a molekulových orbitech
< 1 nm	rentgenové záření (RTG)	RTG spektrometrie	s vnitřními elektrony atomů

## 2.2 ANALYTICKÉ STANOVENÍ PRO FOTOMETRICKOU METODU

### 2.2.1 STANOVENÍ KONCENTRACE ANALYTU

Vhodným způsobem určení koncentrace analytu, který je univerzální a velmi často používaný, je použití kalibrační závislosti – tzv. kalibrační křivky. Jedná se o vztah dvou proměnných veličin, závisle proměnné a nezávisle proměnné. Závisle proměnnou je hodnota sledovaného signálu, nezávisle proměnnou je koncentrace analytu. Tato metoda vyžaduje přípravu tzv. standardů, což je sada roztoků o známé rostoucí koncentraci ( $c$ ), které jsou měřeny za definovaných podmínek. Závislost těchto proměnných může vykazovat buď formu funkční, kdy určité hodnotě nezávisle proměnné  $x$  odpovídá vždy jediná, určitá hodnota závisle proměnné  $y$ , nebo formu statistickou.<sup>(6)</sup>

Při statistické závislosti existuje vždy určité pravděpodobnostní rozdělení závisle proměnné  $y$ , tedy náhodné veličiny, pro jednu určitou hodnotu nezávisle proměnné  $x$ , které je dáno především aritmetickým průměrem hodnot  $y$  a rozptylem. Aritmetický průměr i hodnoty  $y$  jsou závislé na změně hodnoty  $x$ . Regresní analýza se zabývá touto

<sup>i</sup> NMR – nukleární magnetická resonance

EPR – elektronová paramagnetická rezonanční spektrometrie

funkční závislosti proměnných veličin. Pokud se jedná o lineární závislost, tak regresní analýza určuje odhady koeficientů  $a$  (posunutí) a  $b$  (směrnice), které charakterizují regresní přímku, vyjádřenou rovnicí:

$$y = bx + a$$

U nezávisle proměnné  $x$  je předpokládána nulová chyba, případně chyba podstatně menší než je chyba závisle proměnné  $y$ . Pro regresní analýzu se využívá metoda nejmenších čtverců, pro odhady regresních koeficientů platí následující vztahy (všechny  $\sum$  pro  $i = 1$  až  $n$ ):

$$a = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \frac{1}{n} \left( \sum y_i - b \sum x_i \right)$$

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

Přesnost kalibrace charakterizuje směrodatná odchylka  $s_{y,x}$ , která udává rozptyl hodnot závisle proměnných kolem regresní přímky:

$$s_{y,x} = \sqrt{\frac{1}{n-2} \left( \sum y_i^2 - a \sum y_i - b \sum x_i y_i \right)}$$

Regresní koeficient  $r$  pak udává těsnost rozložení závisle proměnné veličiny kolem lineární regresní přímky. Závislost mezi proměnnými je tím těsnější a tím více se blíží přímce, čím více se hodnota regresního koeficientu blíží  $\pm 1$ .<sup>(6)</sup>

$$r = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2][n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}}$$

### 2.2.2 HODNOCENÍ A CHYBY MĚŘENÍ

Citlivost metody pro stanovení daného analytu ve vzorku se posuzuje podle hodnoty meze detekce a meze stanovitelnosti.

Mez detekce (*limit of detection*) udává nejmenší koncentraci analytu ve vzorku, kterou je možné detekovat danou analytickou metodou. Je definována podle IUPAC jako koncentrace analytu, které odpovídá signál rovný trojnásobku směrodatné odchylky signálu nulového vzorku.

Mez stanovitelnosti (*limit of determination*) udává nejmenší hodnotu koncentrace analytu ve vzorku, kterou lze ještě danou metodou stanovit s přijatelnou přesností. Podle IUPAC je definována jako koncentrace analytu, které odpovídá signál rovný desetinásobku směrodatné odchylky signálu nulového vzorku.

Experimentálně se mez detekce a mez stanovitelnosti určují tak, že se provede několikrát za sebou měření téhož nulového vzorku (blanku) za podmínek odpovídajících běžnému měření dané metody. Z tohoto souboru měření se vypočítá směrodatná odchylka ( $\sigma$ ). Současně se sestrojí kalibrační křivka, ze které se mez detekce a mez stanovitelnosti určí jako koncentrace analytu odpovídající hodnotě signálu  $3\sigma$  a  $10\sigma$ .

Výsledky analýzy mohou být zatíženy chybami, které dělíme na náhodné, soustavné a hrubé. Náhodné chyby se vyskytují nepravidelně, jsou malé a nezkrslují výsledky analýzy. Soustavné chyby (systematické) se vyskytují pravidelně a proto zkrslují výsledky v určitém směru, mohou vznikat na základě nesprávné techniky nebo nesprávného používání správné techniky. Hrubé chyby jsou důsledkem nedopatření a zatěžují výsledky analýzy.

Na základě výskytu určitých chyb se označují výsledky analýzy jako správné, které jsou zatíženy jen náhodnými chybami a jsou velmi blízké skutečné hodnotě, nebo jako přesné, které mohou být zatíženy soustavnou chybou.<sup>(3)</sup>

### 2.3 NEDESTRUKTIVNÍ ARCHEOLOGIE

Archeologie je vědní obor studující minulé lidské společnosti prostřednictvím archeologických pramenů. Mezi archeologické prameny se řadí zachované lidské výtvořiny – artefakty, dále předměty, které vznikly působením lidské činnosti jako vedlejší produkty této činnosti – ekofakty a přírodní prameny, což jsou takové, které člověk nijak neovlivnil, ale které mohly ovlivnit člověka.

*„Nedestruktivní archeologie je soubor technik, metod a teorií, zaměřených na vyhledání a vyhodnocení archeologických pramenů bez provedení destruktivního zásahu do terénu.“<sup>(7)</sup>* Nedestruktivní archeologie je tedy v určitém smyslu specializována, avšak s archeologií je úzce spojena a společně s ní tvoří jeden celek. Nedestruktivní archeologii a její cíle lze chápat dvojím způsobem. V užším pojetí jde především o vyhledání archeologických pramenů v krajině, přičemž jejich další poznání je provedeno jinými

postupy. Toto pojetí lze chápat jako archeologický průzkum – prospekci. Modernější a stále více uplatňované pojetí nedestruktivní archeologie je širší, které chápe tuto disciplínu jako vlastní výzkum svého druhu a ne pouze jako pomocný krok. Může tedy nastat situace, kdy destruktivní postup nemusí být vůbec nutný.

Postupy nedestruktivní archeologie se také staly hlavním terénním nástrojem prostorové archeologie, která se zabývá studiem prostorových vztahů v minulých sídelních systémech. Potřebnou znalost větších prostorových celků pramenů přinášejí zejména nedestruktivní postupy proto, že jejich uplatnění je v porovnání s destruktivními metodami snadnější, rychlejší a prostorově aplikovatelné.

Další výhodou nedestruktivní archeologie je to, že při správné aplikaci nedestruktivních metod nedochází k významnému narušení archeologického pramene a ten je tedy možné zkoumat opakovaně a různými metodami. Nelze však říci, že nikdy nedochází k rušivému zásahu do terénu. Pokud však k takovému zásahu dojde, je tak malý, že nezpůsobuje trvalou změnu charakteru ani podstatné omezení vypovídacích možností archeologického pramene. Mezi takové postupy se řadí např. povrchový sběr, vrty, vzorkovací sondáž, mikrosondáž, apod. Při nesprávné aplikaci metod však může dojít ke zničení podstatné části archeologické informace. Je proto nutné spojit nedestruktivní povahu daných postupů s konkrétním způsobem jejich aplikace v kontextu konkrétního archeologického pramene.<sup>(7)</sup>

Přehled hlavních metod nedestruktivní archeologie a jejich rozdělení ukazuje Tabulka 2.

Tabulka 2 Přehled hlavních metod nedestruktivní archeologie<sup>(7)</sup>

OBLAST	ZÁKLADNÍ DRUH	HLAVNÍ METODY A TECHNIKY
dálkový průzkum	(1) analýza družicových snímků	panchromatické snímky, digitální záznam (vícepásmový skener, radar)
	(2) analýza kolmých leteckých snímků	panchromatické snímky, digitální záznam (vícepásmový skener, radar), laserové systémy, termovize
	(3) prospekce z nízko letícího letounu	šikmé panchromatické snímky, video
aplikace přírodovědných metod	(4) geofyzikální měření	geoelektrické metody, gravimetrie, magnetometrie, seismika, termometrie aj.
	(5) detektory kovů	užití během archeologických výkopů, cílený průzkum
	(6) geochemická analýza	fosfátová analýza, analýza kovů, lipidů, kyselosti půdy
povrchový průzkum	(7) povrchový průzkum a výzkum antropogenních tvarů reliéfu	vizuální průzkum, geodeticko-topografický výzkum, plošná nivelace
	(8) geobotanická indikace	identifikace objektů, areálů a krajinného rámce
	(9) povrchový sběr	„vyhledávání nalezišť“, analytické postupy
omezený zásah pod povrch terénu	(10) vyhledávání vrstev	vpichy, vrty, mikrosondáž
	(11) vzorkování vrstev	mikrosondáž, vzorkovací sondáž
	(12) vyhledávání objektů	rýhování

### 2.3.1 GEOCHEMICKÁ ANALÝZA

Základem geochemické analýzy je odběr vzorků půdy a následná chemická analýza v laboratorních podmínkách, kterou provádí odborník na chemickou analýzu – chemik<sup>ii</sup>. Správná interpretace dat pro účely archeologie však vyžaduje znalost charakteru antropogenních aktivit (např. znalost charakteru sídelních aktivit v určitých obdobích), proto je při chemické analýze důležitá spolupráce specialisty na chemickou analýzu a archeologa.

Využití geochemické analýzy nachází uplatnění především tam, kde příčiny určitých jevů nelze zjišťovat geofyzikálně ani archeologicky. Příkladem je vznik fosfátových anomálií v blízkosti obytných objektů, jako důsledek ukládání organického odpadu, nebo hospodářských staveb, jako důsledek ustájení domácích zvířat. Fosfátovou analýzu lze dále uplatnit např. při průzkumu hrobů s atypickým uložením kosterních pozůstatků nebo hrobů prázdných.

<sup>ii</sup> Existují určité terénní metody, které nevyžadují analýzu v laboratoři ani přítomnost analytického chemika

Nedestruktivní archeologie může využívat geochemické analýzy různých prvků, sloučenin, vlastností půdy nebo např. vlastností stavebních materiálů. Nejdůležitější a nejpoužívanější je analýza půdního fosforu. Dále mohou být využívány např. analýzy železa, půdní reakce a pH, vápenatosti zemin – obsah  $\text{CaCO}_3$  nebo vápenatosti malt.

Chemická analýza může být podle potřeby doplněna fyzikálním rozborem zemin, jako je například stanovení zrnitosti zemin, nebo stanovením půdních mikroorganismů. Důvodem jsou určité vlastnosti půd ovlivňující analyzované prvky, např. zrnitost zemin může ovlivňovat schopnost půdy vázat fosfor nebo z podmáčených kyselých půd může být fosfor vymýván atp.

Jak již bylo zmíněno, nejvyužívanější metodou je fosfátová půdní analýza. Oblast využití této metody je široká a lze ji rozdělit ve vztahu k velikosti prostoru, na kterém je metoda použita. Na obrovských plochách se uplatňuje systematický odběr vzorků, následné zjištění zvýšených hodnot fosfátů může být interpretováno jako ukazatel antropogenní aktivity na daném místě. Na malých územích se využívá odběru vzorků v husté přesně vymezené síti, různé hodnoty obsahu fosfátů lze využít k přesnému vymezení prostoru, ve kterém došlo k nahromadění lidské aktivity. V takovém prostoru lze výsledky fosfátové analýzy uplatnit pro identifikaci míst se zvýšeným obsahem antropogenního fosforu a následné lokalizaci objektů v rámci areálu.<sup>(7)</sup>

### 2.3.2 PŮDNÍ FOSFOR

Fosfor je významný biogenní prvek, hojně se vyskytující v živých organismech. V přírodě se vyskytuje především ve formě fosforečnanů. Při rozkladu organické hmoty dochází k uvolnění fosforu (fosforečnanů) do půdy. Tento proces probíhá přirozeně v určité míře v závislosti na množství organického materiálu. Větší nahromadění organického materiálu, které je často úzce spojeno s antropogenní činností, zapříčiňuje zvýšení množství fosforu v půdě v místě depozice tohoto materiálu.

Fosfor je archeologicky významným ukazatelem lidské činnosti. Mezi obecné zdroje antropogenního fosforu z pre-industriální éry patří: odstraňování odpadů z domácnosti (kosti, zbytky masa, ryb, části zeleniny, popel), výkaly, ustájení hospodářských zvířat, ohrady a dobytčí stezky, hnojení organickými zbytky, pohřby, atd.



Fosfor však není jediným prvkem, jehož množství v půdě je ovlivněno antropogenní činností. Mezi nejběžnější prvky patří např. uhlík, dusík, sodík, vápník, v menší míře i draslík, hořčík, síra a další. Určité formy půdního fosforu jsou však oproti ostatním prvkům v půdě mnohem stabilnější, jsou velmi odolné proti běžným oxidacím, redukcím, vyluhovacím procesům a nejsou využitelné rostlinami. To je způsobeno tím, že fosfor, který se dostane do půdy, se velmi rychle, v závislosti na podmínkách – především pH a činnost půdních mikroorganismů, váže s ionty železa, hliníku a vápníku a vytváří relativně stabilní sloučeniny anorganických fosfátových minerálů (apatity, vivianit, variscit, strengit). Fosfor se tedy stává součástí půdního sorpčního komplexu. Výhodou je, že tyto stabilní formy půdního fosforu lze najít v celém rozmezí pH různých půd – v zásaditých půdách tvoří sloučeniny s vápníkem, v kyselých půdách s železem a hliníkem. Celý proces je výsledkem chemických a biologických mechanismů v půdě a je ovlivněn množstvím různých faktorů.

Přestože jsou tyto formy fosforu poměrně stabilní, pokud jde o biochemické zvětrávání, byla zdokumentována jejich transformace nebo vyluhování např. v písčitéch půdách, půdách s neutrálním pH, či v půdách s organickými změnami nebo měnicími se režimy využití půd. Zároveň může docházet k přesunu nebo odstranění částic, sorbujících sloučeniny fosforu, během přírodních a kulturních procesů.<sup>(8,9)</sup>

### **FORMY PŮDNÍHO FOSFORU**

Jak již bylo řečeno, dynamiku půdního fosforu ovlivňuje velké množství faktorů biologických, chemických i fyzikálních. Výsledkem je množství různých forem půdního fosforu a velké množství jeho sloučenin. Pro potřeby archeologie a geochemické analýzy lze půdní fosfor klasifikovat na základě několika kritérií. Z chemického hlediska lze formy fosforu rozdělit na organický, anorganický a celkový; z hlediska bio-geochemického cyklu na labilní, dostupný a sorbovaný. Pochopení rozdílů mezi jednotlivými formami a možnosti jejich extrakce a analýzy je klíčem k pochopení půdního fosforu v archeologických souvislostech.

Fosfor dostupný je volná forma fosforu nacházející se v půdním roztoku. Jedná se o formu dobře využitelnou rostlinami, proto byly metody analýzy této formy vyvinuty nejprve pro potřeby zemědělské výroby a do dnešní doby bylo vyzkoušeno velké množství

různých metod. Otázkou však zůstává, do jaké míry je analýza této formy fosforu vhodná pro archeologii, jelikož představuje pouze nepatrnou část (cca 1 – 3 %) celkového fosforu v půdě. Zároveň jeho hodnoty pravděpodobně zcela nekorelují s deponováním organického materiálu v historických dobách.

Fosfor celkový zahrnuje veškeré formy fosforu v půdě. Pro potřeby archeologie je jeho stanovení využíváno od 80. let 20. stol. Celkový fosfor však není pro potřeby archeologie zcela vhodný, jelikož zahrnuje i formy fosforu nesouvisející s antropogenní činností – např. fosfor pocházející z matečné horniny. Analýzy jsou časově a technicky náročné a vyžadují velmi silná a koncentrovaná extrakční činidla, přesto není zaručeno vyextrahování veškerého fosforu. Z moderních metod je využíváno metody ICP spektrometrie (*Inductively Coupled Plasma*), která je však určena spíše pro víceprvkové analýzy, a proto není pro samostatné stanovení fosforu ekonomicky výhodná. Celkového fosforu se využívá pro stanovení fosforu organického, který se vyjadřuje jako rozdíl celkového a anorganického fosforu.

Organický fosfor se může vyskytovat v půdě v různém množství, v závislosti na tom, kdy se do půdy dostal. Nejčastější formou je fytin a jeho soli fytáty. V půdě je velmi rychle přeměňován na fosfor anorganický, proto je ho v půdách obohacených o fosfor v historických dobách velmi malé množství a je tedy pro potřeby archeologie nevýznamný. S tím souvisí i velmi malý počet studií zabývajících se vztahem mezi organickým fosforem v půdě a antropogenní činností.

Anorganický fosfor je pravděpodobně nejvhodnějším ukazatelem antropogenních aktivit v historických dobách. Poměrně rychlá vazba organického fosforu na půdní sorpční komplex, tedy přeměna na anorganické formy, způsobuje výraznou imobilizaci a kumulaci v dlouhodobém měřítku. Pouze minimální množství ho vstupuje do půdního roztoku. Je velmi důležité nezaměňovat anorganické formy fosforu s formou, kterou lze označit jako minerální. Minerální fosfor je forma fosforu pocházející z primárních zdrojů fosforu v půdě, kterými je skalní podloží a jeho matečný materiál. Tato forma není předmětem fosfátových analýz pro archeologii, avšak jeho přítomnost může analýzu ovlivnit, závisí především na způsobu extrakce.<sup>(8,9)</sup>

### 3 CÍLE PRÁCE

1. Seznámit se s postupem stanovení na spektrofotometru Hitachi U – 2001.
2. Navrhnout metodu stanovení množství fosforečnanů ve vzorcích půdy pro archeologickou praxi, jako nedestruktivní metodu archeologického výzkumu a navrženou metodu validovat.
3. Navrženou metodou provést analýzu vzorků půdy odebraných v prostoru jedné zemědělské usedlosti v zaniklé středověké vesnici Sloupek a výsledky analýzy porovnat s výsledky archeologického odkryvu.
4. Porovnat data získaná navrženou metodou a data o množství celkového fosforu získaná metodou XRF, za účelem případného využití dat metody XRF pro orientační porovnání obsahu fosforu ve vzorcích půdy.

## 4 REŠERŠE

Na úvod je nutné poznamenat, že rozdíly mezi metodami fosfátové půdní analýzy spočívají především ve způsobu extrakce a použití extrakčních činidel, což v zásadní míře ovlivňuje formu a množství vyextrahovaného fosforu. Rozdílné formy fosforu vyžadují rozdílnou interpretaci výsledků analýzy jako důkazu antropogenní aktivity pro potřeby archeologie.

### 4.1 FOSFÁTOVÁ PŮDNÍ ANALÝZA VE SVĚTĚ

První, kdo se ve své práci zabýval hromaděním fosforu ve vrstvách archeologických nalezišť sídlištního typu, byl O. Arrhenius (1935)<sup>(7,8)</sup>. Zjistil, že půdy z oblastí středověkého osídlení vykazují vyšší hodnoty obsahu fosforu, než půdy z oblastí bez osídlení. Jeho poznatků následně využíval W. Lorch (1940)<sup>(8)</sup>, který se zabýval vypracováním poměrně rychlé metody fosfátové analýzy pro archeologii. V podstatě všechny rané práce zabývající se půdní fosfátovou analýzou pro archeologii byly zaměřeny na tzv. dostupný fosfor, přestože tato stanovení byla v některých publikacích chybně označována jako stanovení celkového fosforu. Důvodem byla široká škála relativně jednoduchých metod, vytvořených pro účely agronomie. Úpravy a vývoj těchto metod pro potřeby archeologie postupně vedly na jedné straně k vytvoření tzv. přenosných technik, což jsou jednoduché a rychlé metody, které umožňují rychlé stanovení fosfátů v terénních podmínkách; a na straně druhé ke vzniku složitějších metod, při kterých se stanovují jiné formy fosforu nebo se využívá moderních přístrojů a moderních chemických postupů.

Atraktivita „přenosných technik“ spočívala v potenciální možnosti využít rychle a snadno získané hodnoty obsahu fosforu k vyhledávání a mapování míst s antropogenní aktivitou, a to zejména v rámci rozsáhlých areálů. Mezi takové metody patří Grundlachův test, který spočívá v nasypání malého množství vzorku na kousek filtračního papíru a zakápnutí extrakčním činidlem. Po pár minutách se redukuje pár kapkami redukčního činidla – např. kyselinou askorbovou. Výsledkem je modré zbarvení filtračního papíru o různé intenzitě. Originálním extrakčním činidlem byla kyselina dusičná, dále byla navržena kyselina chlorovodíková a kys. sírová, které údajně vykazovaly lepší výsledky. Z praxe vyplynulo, že tyto metody vykazují úspěšné i neúspěšné výsledky. Z 20 aplikací této metody se u 10 prokázala, u 4 částečně a u 6 neprokázala korelace mezi naměřenými

hodnotami fosforu a antropogenní činností. To vedlo k diskuzím, zda tyto metody v praxi uplatňovat, či nikoli. Výsledkem je zavržení těchto metod některými archeology, zatímco jiní je pro tyto účely využívají, uznávají jejich užitečnost, ale i jejich omezené možnosti.<sup>(7,8)</sup>

Další rozvoj geochemických analýz vedl k pokusům extrahovat celkový fosfor. Tyto metody však byly značně omezené až do 90. let 20. stol., jelikož byly zdlouhavé a jako extrakční činidla byly využívány silné kyseliny – např. chloristá, fluorovodíková. Zlepšení přinesli v roce 1977 Dick a Tabatabai<sup>(8)</sup>, kteří vzorek povařili s bromnanem sodným a následně extrahovali kyselinou sírovou, obsah fosforu poté měřili kolorimetricky. Tato metoda byla jednodušší a bezpečnější, přičemž výsledky byly v porovnání s předchozími extrakcemi příznivé. Relativně jednoduché a spolehlivé měření celkového fosforu přinesla metoda ICP. Metody měření celkového fosforu se ukázaly jako poměrně dobré ukazatele antropogenní činnosti, produkující kvantitativní a srovnatelné výsledky na rozdíl od mnoha měření dostupného fosforu. Nevýhodou celkového fosforu je však to, že může obsahovat i fosfor z matečné horniny, který může překrývat hodnoty fosforu souvisejícího s antropogenní aktivitou. Nové studie dokazují, že citlivější na stanovení antropogenního fosforu jsou extrakce fosforu anorganického – uvedli ve svých výzkumech po roce 2000 např. Terry nebo Parnell.<sup>(8)</sup>

Měření podílu anorganického fosforu v půdě vyvinuli Chang a Jackson (1957)<sup>(8)</sup>, tento sekvenční extrakční postup byl následně modifikovaný řadou badatelů. V 80. letech 20. stol. měl významný vliv na vývoj metod R. C. Eidt, který mj. zdokonalil metodu frakcionace fosfátů pro archeologii. Jeho postupy jsou založeny na myšlence, že nejlepším ukazatelem antropogenního fosforu je celkový anorganický fosfor. Tato metoda se setkala s pravděpodobně největším ohlasem a kontroverzí, než jakákoli jiná metoda stanovení fosforu v archeologii. Metoda byla relativně málo využita, pravděpodobně pro svou pracnost, časovou náročnost a nákladnost, zároveň nebylo zřejmé, do jaké míry jsou výsledky použitelné.<sup>(8)</sup>

Extrakcí půdního fosforu existuje velké množství a je velmi složité označit některou metodu za nejvhodnější pro stanovení antropogenního fosforu. Různé metody vykazují výsledky s různou úspěšností v závislosti na konkrétních podmínkách. Obecně však lze říci, že jako nejlepší ukazatel antropogenní aktivity se jeví určitá forma

anorganického fosforu, která však není na půdní sorpční komplex tak pevně vázaná, jako forma pocházející z matečné horniny. Vhodná citlivost a účinnost pro extrakci takových forem anorganického fosforu byla prokázána i u extrakčních činidel podle Mehlicha (1984)<sup>(10)</sup>.

## 4.2 FOSFÁTOVÁ PŮDNÍ ANALÝZA V ČR

U nás došlo k využívání fosfátové analýzy v poválečném období. Prvním přínosem pro archeologickou veřejnost byla práce J. Pelikána. Mezi další badatele, kteří se problematikou fosfátové analýzy zabývali, patří dr. Vojáček, M. Soudný, L. Págo. V roce 1984 představil svoji relativní metodu fosfátové půdní analýzy A. Majer, tato metoda se u nás ve značné míře využívá dodnes. Mezi používaná extrakční činidla patří kyselina chlorovodíková nebo dusičná (Pelikán, Soudný), případně kyselina octová (Majer).<sup>(7)</sup>

## 5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 5.1 CHEMIKÁLIE, ROZTOKY A ČINIDLA

#### 5.1.1 VÝČET POUŽITÝCH CHEMIKÁLIÍ

Destilovaná voda, dusičnan amonný  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , dyhydrogenfosforečnan draselný  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , EDTA (Chelaton II), fluorid amonný  $\text{NH}_4\text{F}$ , kyselina askorbová  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , kyselina dusičná  $\text{HNO}_3$  (koncentrovaná), kyselina octová  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (koncentrovaná), kyselina sírová  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96 %,  $\rho = 1,84 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), pentahydrát thiosíranu sodného  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , tetrahydrát molybdenanu amonného  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

#### 5.1.2 ŘEDĚNÁ KYSELINA SÍROVÁ $\text{H}_2\text{SO}_4$

Kyselina sírová o koncentraci  $c = 5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Tato kyselina se při stanovení fosforečnanů dále využívá na přípravu roztoku molybdenanu amonného (5.1.3) a na přípravu vybarvovacího činidla (5.1.5).

##### POSTUP PŘÍPRAVY:

Do kádinky nalijeme cca 150 ml destilované vody a přidáme 70 ml ( $\pm 5$  ml) kyseliny sírové (96 %,  $\rho = 1,84 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Kyselinu přiléváme pomalu, roztok neustále mícháme a ochlazujeme pod proudem studené vody. Teplota roztoku nesmí překročit bod varu! Po přidání veškeré kyseliny směs ochladíme na  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a roztok kvantitativně převedeme do 250 ml odměrné baňky, kterou posléze doplníme po rysku.

Takto zředěnou kyselinu lze dlouhodobě uchovávat v odměrné baňce při laboratorní teplotě.<sup>(11)</sup>

#### 5.1.3 ROZTOK MOLYBDENANU AMONNÉHO V KYSELINĚ SÍROVÉ

Tento roztok je připravován z ředěné kyseliny sírové (5.1.2), během její přípravy. Při stanovení fosforečnanů se dále využívá na přípravu vybarvovacího činidla (5.1.5).

##### POSTUP PŘÍPRAVY:

Začneme přípravou kyseliny sírové (5.1.2) a postupujeme podle návodu. Po naředění kyseliny v kádince roztok ochladíme na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , přidáme 12,27 g ( $\pm 0,01$  g) tetrahydrátu molybdenanu amonného a mícháme, dokud se látka nerozpustí. Roztok v kádince ochladíme na  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a kvantitativně převedeme do 250 ml odměrné baňky, kterou posléze doplníme po rysku.

Tento roztok lze uchovávat v lahvi z hnědého skla za laboratorní teploty. Je stálý po mnoho let.<sup>(11)</sup>

#### 5.1.4 EXTRAKČNÍ ČINIDLO – MEHLICH-3

Toto činidlo je při stanovení fosforečnanů využíváno na extrakci fosforečnanového aniontu ze vzorků půdy do roztoku.

##### POSTUP PŘÍPRAVY:

Do kádinky odměříme cca 80 ml destilované vody a mírně ohřejeme. Za stálého míchání přidáváme postupně jednotlivé chemikálie, pokud vznikne zákal, přidáme další chemikálii až po jeho vymizení. Roztok kvantitativně převedeme do 200 ml odměrné baňky, kterou posléze doplníme po rysku.

- 1) 4 g dusičnanu amonného
- 2) 0,111 g fluoridu amonného
- 3) 0,058 g EDTA (Chelaton II)
- 4) 2,3 ml koncentrované kyseliny octové
- 5) 0,165 ml koncentrované kyseliny dusičné

Činidlo lze uchovávat v odměrné baňce za laboratorní teploty. Je účinné minimálně deset dní.<sup>(10)</sup>

#### 5.1.5 VYBARVOVACÍ ČINIDLO

Jedná se o pomocné činidlo, které slouží k vybarvení roztoku s extrahovanými fosforečnanovými anionty. Vybarvený roztok je finálním roztokem, ve kterém se měří koncentrace fosforečnanových aniontů na spektrofotometru.

Vybarvovací činidlo je nutné **spotřebovat do třiceti minut** od jeho přípravy! Je tedy vhodné připravovat činidlo v takovém množství, které postačí právě na jednu měřenou sadu vzorků. V podmínkách laboratoře, ve které jsem rozbory prováděl, jsem praktickou zkušeností došel k závěru, že optimální sada, tedy jeden cyklus od navažování vzorků až po vybarvení roztoku, je 24 navážek. V postupu přípravy tedy uvádím množství postačující na vybarvení 24 navážek.



**POSTUP PŘÍPRAVY:**

Do 250 ml odměrné baňky nalijeme 216 ml destilované vody. Přidáme 0,3 g kyseliny askorbové ( $\pm 0,01$  g) a 0,015 g pentahydrátu thiosíranu sodného ( $\pm 0,5$  mg). Vše řádně rozpustíme a poté přidáme 4,5 ml roztoku molybdenanu amonného (5.1.3) a 19,5 ml ředěné kyseliny sírové (5.1.2). Roztok dobře promícháme.<sup>(11)</sup>

**5.1.6 ZÁSObNÍ ROZTOK DIHYDROGENFOSFOREČNANU DRASELNÉHO**

Výchozí roztok pro sestavení kalibrační křivky. Roztok má koncentraci  $c = 5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{PO}_4^{3-}$ .

**POSTUP PŘÍPRAVY:**

Dihydrogenfosforečnan draselný je nutné před použitím sušit 2 h v sušárně při teplotě 105 °C. Ve 100 ml odměrné baňce rozpustíme v destilované vodě 0,7651 g dihydrogenfosforečnanu draselného a odměrnou baňku doplníme po rysku.

**5.1.7 ROZTOKY KALIBRAČNÍ KŘIVKY**

Postupným ředěním zásobního roztoku dihydrogenfosforečnanu draselného (5.1.6) získáme kalibrační křivku, potřebnou ke kalibraci spektrofotometru. Kalibrujeme jak před prvním stanovením, tak i pravidelně po několika odměřených cyklech. Cílem je udržet spektrofotometr neustále správně kalibrovaný, tím docílíme možnost výsledky analýzy vzájemně porovnávat.

**a) PRACOVNÍ ROZTOK 1**

10 ml zásobního roztoku (5.1.6) odpipetujeme do 1000 ml odměrné baňky a baňku doplníme po rysku destilovanou vodou. Koncentrace pracovního roztoku 1 je  $c = 50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{PO}_4^{3-}$ .

**b) PRACOVNÍ ROZTOK 2**

50 ml pracovního roztoku 1 (a) odměříme do 250 ml odměrné baňky, baňku doplníme po rysku destilovanou vodou. Koncentrace pracovního roztoku 2 je  $c = 10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{PO}_4^{3-}$ .

**c) KALIBRAČNÍ KŘIVKA**

Tabulka 3 udává objem pracovního roztoku 2 (b) v 50 ml odměrné baňce. Koncentrace roztoků kalibrační křivky je udána v  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{PO}_4^{3-}$  (1  $\text{mg} \text{PO}_4^{3-} = 0,326 \text{ mg P}$ ).

Tabulka 3 Kalibrační křivka

V [ml]	5	10	20	30	40	50
c [mg · dm <sup>-3</sup> ]	1	2	4	6	8	10

## 5.2 PŘÍSTROJE A VYBAVENÍ

### 5.2.1 CHEMICKÉ SKLO

Z varného skla bylo nejdůležitější dostatečné množství zkumavek. Minimálně 24 klasických a 28 speciálních centrifugačních zkumavek včetně čtyř vyvažovacích. Dále kádinky (250 ml).

Odměrné sklo: odměrné baňky (50, 100, 250, 1000 ml), dělené pipety, odměrný válec (50 ml).

Technické sklo: lodička, Petriho misky, tyčinka, nálevka, reagenční lahev z hnědého skla.

### 5.2.2 POMŮCKY

Velmi důležité pro efektivní práci byly automatické pipety (2 ml, 10 ml).

Další pomůcky: stojany na zkumavky, stříčka, gumové zátky, chemická špachtle, lžička, třecí miska s tloučkem.

### 5.2.3 PŘÍSTROJE

- Elektronická analytická váha – 240 A – Precisa – Švýcarsko
- Vertikální třepačka se stojánkem na zkumavky – PT – Kavalier – ČSR
- Centrifuga se zásobníkem na 28 zkumavek – MPW 340 – Mechanika precyzyjna – Polsko
- Vodní lázeň – U8 – MLW – GDR
- Spektrofotometr – U 2001 – Hitachi high technologies – USA

### 5.2.4 SPEKTROFOTOMETR HITACHI U – 2001

Jedná se o dvoupaprskový spektrofotometr s karuselem na šest kyvet. Zdrojem záření je wolframová žárovka a deuteriová výbojka. Wolframová žárovka je zdrojem spojitého spektra záření o vlnové délce  $\lambda = 320 - 1100$  nm, deuteriová výbojka je zdrojem

spojitého spektra záření o vlnové délce  $\lambda = 160 - 380$  nm. Za zdrojem záření se nachází disperzní systém, tím je monochromátor s ohybovou mřížkou, kde dochází k disperzi ohybem (difrakci). Za monochromátorem je paprsek rozdělen na dva – referenční a srovnávací. Následuje kyvetový prostor. Do dráhy srovnávacího paprsku je vkládána kyveta se srovnávacím roztokem (tzv. blank), v našem případě s destilovanou vodou. V dráze referenčního paprsku se nachází manuálně otočný karusel na šest kyvet. Paprsek prochází kyvetou se vzorkem, která je aktuálně nastavena jako měřená. Používané kyvety byly planparalelní křemenné 10 mm o objemu 3,5 ml. Za kyvetovým prostorem se nachází detektor – fotodioda. Spektrofotometr vyhodnocuje podíl signálu, který je úměrný intenzitě dopadajícího měřicího paprsku po průchodu měřeným vzorkem a signálu, který je úměrný intenzitě dopadajícího srovnávacího paprsku po průchodu srovnávacím roztokem. Výsledný podíl je přímo brán jako hodnota propustnosti vzorku. Hodnota absorpance  $A(\lambda)$  se počítá ze změřené propustnosti (transmitance)  $T(\lambda)$  podle vztahu: <sup>(2,5)</sup>

$$A(\lambda) = -\log T(\lambda)$$

$$T(\lambda) = \frac{\Phi}{\Phi_0}$$

$\Phi$  – intenzita záření, které prošlo vzorkem

$\Phi_0$  – intenzita záření, které do vzorku vstoupilo

### 5.3 POSTUPY

#### 5.3.1 ODBĚR VZORKŮ

Odběr vzorků byl proveden v prostoru jedné zemědělské usedlosti I v zaniklé středověké vesnici Sloupek, která byla v letech 2005 – 2010 předmětem systematického archeologického odkryvu. Vzorky byly odebrány pedologickým vrtákem. Hmotnost odebraných vzorků se pohybovala v rozmezí zhruba 2 – 5 g na jeden vzorek. Odběr vzorků byl prováděn nejen v různých částech lokality, ale také z různých úrovní – z vrstvy nadloží (zejména kulturní vrstvy vzniklé lidskými aktivitami, příp. destrukční vrstvy) a z několika vrstev podloží (cca 5 cm, 25 cm a 35 cm pod kulturní vrstvou). Podloží je na této lokalitě tvořeno eluvium (nepřemístěnými zvětralinami) porfyrických dioritů, jehož podstatnou složkou je i bělavý jílovitý minerál. Takový typ podloží je relativně neprostupný pro vodu a dá se tedy předpokládat uchování nahromaděných fosforečnanů v půdě. Pro potřeby

testování navržené metody a porovnání s metodou XRF bylo v rámci lokality odebráno několik vzorků o větším objemu (cca 500 g).

### 5.3.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ A VÁŽENÍ

Vzorky bylo nutné před analýzou řádně vysušit v sušárně. Vysušené vzorky byly připraveny na navažování v označených Petriho miskách. Před samotným navažováním byly vzorky vždy v Petriho misce podrceny laboratorní lžičkou. Vážení probíhalo na analytických vahách, přímo do centrifugačních zkumavek. Při navažování jsem se snažil dodržovat určitá pravidla – nenavažovat větší kamínky a především organický materiál, který by mohl ovlivnit výsledky analýzy. Organický materiál se však nacházel především u vzorků odebíraných z kulturní vrstvy (KV), které, jak bylo zjištěno, nejsou pro analýzu stěžejní.

Z každého vzorku byly odebrány dvě navážky, každá 0,5 g ( $\pm 0,0015$  g).

### 5.3.3 EXTRAKCE

Po navážení vzorků následovala extrakce. Extrakční činidlo bylo vybíráno ze tří možných variant – extrakce zředěnou kyselinou octovou (2 %) za varu; směsí 2 % kyseliny sírové a 2 % kyseliny dusičné za laboratorní teploty anebo činidlem podle Mehlicha za laboratorní teploty. Nejlepší výsledky vykazovala extrakce za použití činidla podle Mehlicha, a proto bylo toto činidlo zvoleno pro standardní postup.

Maximální počet navážek extrahovaných v jednom cyklu byl 24, bylo však možné extrahovat jakýkoli nižší počet navážek podle aktuální potřeby. Důvodem byl především centrifugační zásobník na 24 zkumavek se vzorkem, ale také nutnost dodržet veškerá časová kritéria procesu analýzy.

#### POSTUP:

Ke vzorku v každé centrifugační zkumavce odpipetujeme 5 ml extrakčního činidla (5.1.4) a zkumavku zazátkujeme. Řádně zazátkované zkumavky vložíme do stojánku a upevníme v třepačce. Mícháme 15 minut. Po promíchání všechny zkumavky odzátkujeme. Před odzátkováním krátkým krouživým pohybem omyjeme vnitřní stěny zkumavky tak, aby se pevné částice vzorku spláchly do roztoku. Cílem je minimalizovat množství pevných částic zachycených na stěnách zkumavky po centrifugaci. Takto usazené částice totiž mohou při následném pipetování znehodnotit odstředěný roztok.

Odzátkované zkumavky vložíme do centrifugačních zásobníků a zásobníky vyvážíme. Vyvážené zásobníky vložíme do centrifugy. Odstředujeme 15 minut při 2500 ot. / min.

#### 5.3.4 VYBARVOVÁNÍ

Vybarvování bylo prováděno podle normy ČSN reakcí s molybdenanem amonným a následnou redukcí na molybdenovou modř účinkem kyseliny askorbové.

Vybarvovací činidlo (5.1.5) bylo připravováno během centrifugace vzorků, z důvodu dodržení časových kritérií.

#### POSTUP:

Z centrifugačních zkumavek pipetujeme po 2 ml odstředěného roztoku do vybarvovacích zkumavek. Do každé zkumavky přidáme 8 ml vybarvovacího činidla (5.1.5) a řádně promícháme. Přípravu na vybarvování je vhodné provést za co nejkratší možnou dobu, aby doba vybarvování byla u všech vzorků přibližně stejná. Vzorky necháme zrát 60 minut při laboratorní teplotě a poté vložíme všechny zkumavky najednou na 10 minut do vodní lázně při 90 °C. Po skončení vybarvování ochladíme zkumavky na 20 °C v nádobě se studenou vodou. Takto vybarvené roztoky jsou připraveny k měření na spektrofotometru.<sup>(11)</sup>

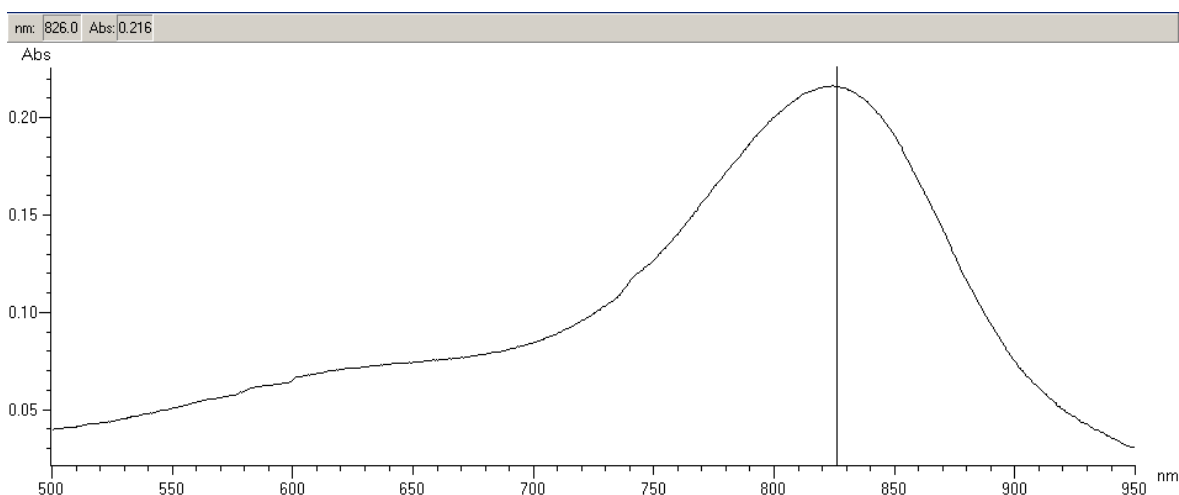
#### 5.3.5 MĚŘENÍ NA SPEKTROFOTOMETRU

Nastavení spektrofotometru a parametrů měření se provádí pomocí PC v programu UV Solutions. Před spuštěním programu se spektrofotometr manuálně zapne, po zapnutí probíhá automatická vnitřní kontrola oblastí ROM a RAM, mechanismu monochromátoru, lampy WI (wolfram-jodidové) a lampy D2 (deuteriové). Po spuštění programu je nutné před vlastním měřením nastavit parametry požadované metody měření a následně provést kalibraci přístroje. Kalibraci přístroje provádíme opakovaně po určitém množství měření nebo po změnách v metodice analýzy – např. pokud změníme používané chemikálie. Pro kalibraci přístroje a následné měření jsme použili dvě metody v programu UV Solutions. První byla metoda „*Wavelength Scan*“, která umožňuje proměření nastaveného rozsahu vlnových délek. Výsledkem je grafické znázornění absorbance vzorku v průběhu celého zvoleného spektra a vlnová délka je z grafu odečtena manuálně v maximu píku (Obrázek 7). Tato metoda byla použita na počátku výzkumu, a to především proto, abychom získali představu o průběhu hodnot absorbance v celé části

spektra. Druhá byla metoda „*Photometry*“, která umožňuje automatický odečet maximální absorbance v definovaném rozmezí předpokládaného vrcholu píku a automatický výpočet koncentrace vzorku podle provedené kalibrace. Tato metoda byla využívána na kalibraci přístroje a pro veškerá měření.

#### NASTAVENÍ METODY WAVELENGTH SCAN

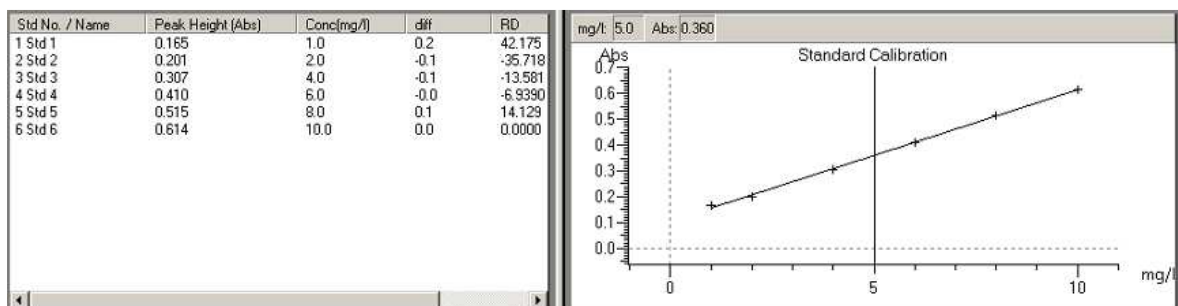
Jako datový mód byla nastavena absorbance. Rozmezí měřeného spektra je definováno počáteční vlnovou délkou, která byla nastavena na hodnotu 950 nm a konečnou vlnovou délkou, která byla nastavena na hodnotu 500 nm. Příklad změřeného spektra ukazuje Obrázek 7.



Obrázek 7 Příklad spektra v programu UV Solutions měřeného metodou Wavelength scan

#### NASTAVENÍ METODY PHOTOMETRY

Typem měření pro tuto metodu byla výška píku. Typem kalibrace byla závislost prvního řádu, tedy lineární, jelikož výsledná kalibrační křivka má lineární tvar. Dále bylo nastaveno hledání vrcholu píku v rozmezí  $\pm 25$  nm kolem 820 nm. Jednotky koncentrace vzorku byly mg / l. Rozsah měřeného spektra byl opět definován počáteční a konečnou vlnovou délkou, pro tuto metodu v rozmezí 950 – 600 nm. Před vlastním měřením vzorků byly nejdříve měřeny standardní roztoky (viz 5.3.6). Před kalibrací bylo nutné vyplnit tabulku standardů, ve které bylo vyplněno číslo standardu (1 – 6) a jeho koncentrace (1, 2, 4, 6, 8, 10 mg · dm<sup>-3</sup>). Po změření absorbancí standardů byla automaticky sestrojena kalibrační křivka. Příklad kalibrační křivky ukazuje Obrázek 8.



Obrázek 8 Příklad kalibrační křivky v programu UV Solutions získané metodou Photometry

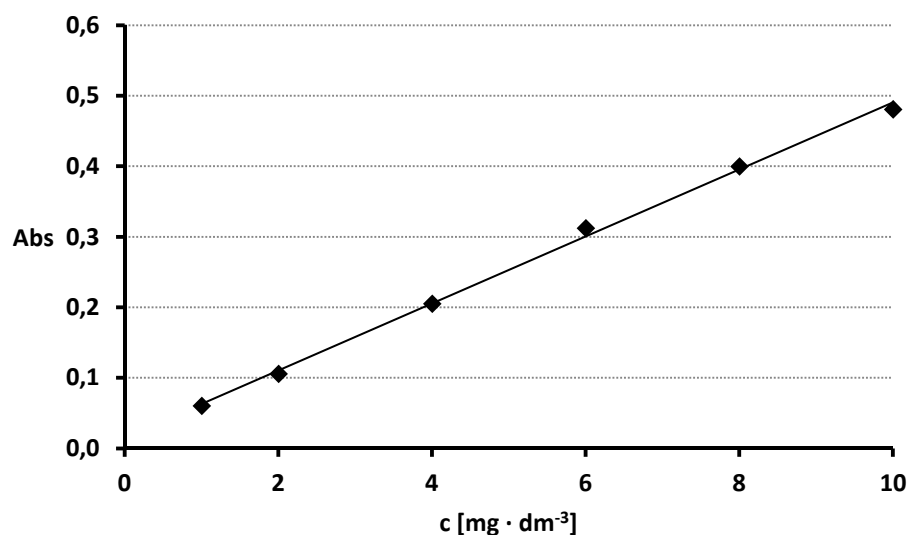
### 5.3.6 KALIBRACE SPEKTROFOTOMETRU

První kalibrace přístroje vykazovala oproti všem ostatním značnou odchylku, která byla zřejmě způsobena použitím jiných (starších) chemikálií. (Tabulka 4 a Graf 1)

Tabulka 4 Kalibrace 11. 7. 2012

c [mg · dm <sup>-3</sup> ]	Absorbance prm.
1	0,061
2	0,106
4	0,206
6	0,313
8	0,400
10	0,481

Graf 1 Kalibrace 11. 7. 2012



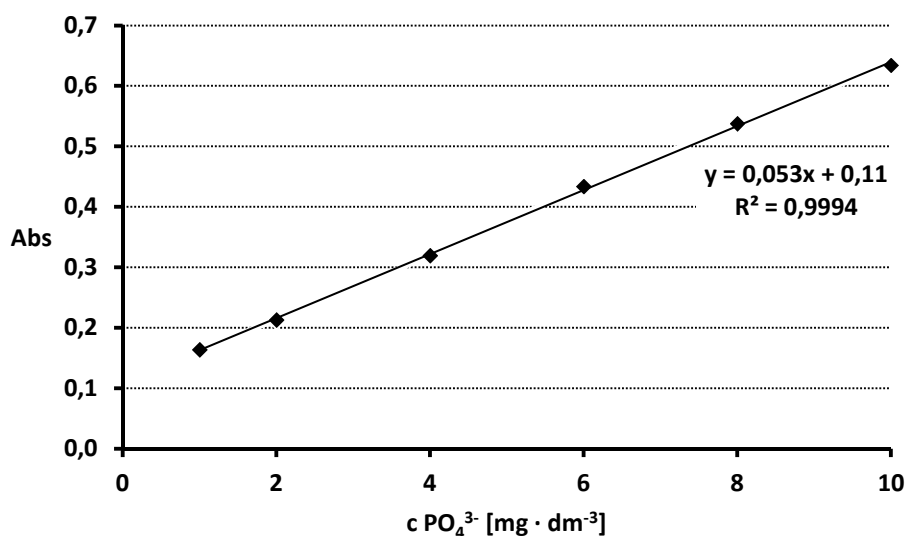
Všechny následující kalibrace vykazovaly velmi podobné hodnoty absorbancí. Hodnoty absorbancí, odpovídající dané koncentraci, proto mohly být mezi jednotlivými

kalibracemi vzájemně průměrovány. Výsledkem bylo zpřesňování lineární spojnice trendu a následná možnost přesnějšího výpočtu obsahu fosforu, jelikož pro jeho výpočet byly použity hodnoty regresní rovnice, automaticky vypočítané v programu Microsoft Excel. Hodnoty absorbancí daných kalibrací ukazuje Tabulka 5. Kalibrační křivku a rovnici regrese pro zprůměrované hodnoty kalibrací ukazuje Graf 2.

Tabulka 5 Hodnoty absorbancí jednotlivých kalibrací

c PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg · dm <sup>-3</sup> ]	Absorbance prm.				Absorbance prm. celková
	7.11.	21.11.	28.11.	5.12.	
1	0,197	0,165	0,156	0,137	0,164
2	0,244	0,201	0,211	0,196	0,213
4	0,339	0,307	0,324	0,307	0,319
6	0,460	0,410	0,446	0,420	0,434
8	0,555	0,515	0,546	0,535	0,538
10	0,630	0,614	0,662	0,631	0,634

Graf 2 Celková kalibrační křivka s rovnicí regrese



### 5.3.7 STANOVENÍ MEZNÍCH KONCENTRACÍ

Pro správné vyhodnocení analýzy je nutné stanovit mez detekce a mez stanovitelnosti (viz 2.2.2). Jejich výpočet vychází ze směrodatné odchylky, která byla stanovena z šesti měření nulového vzorku a automaticky vypočtena funkcí v programu Microsoft Excel. Naměřené hodnoty absorbancí nulového vzorku obsahuje Tabulka 6.



Tabulka 6 Absorbance nulového vzorku

Absorbance nulového vzorku		
0,008	-0,002	0,006
-0,003	0,014	0

Směrodatná odchylka byla stanovena na hodnotu 0,006646. Mez detekce byla vypočtena jako 3 x hodnota směrodatné odchylky a její hodnota je 0,019937 – v přepočtu  $0,31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Mez stanovitelnosti byla vypočtena jako 5 x hodnota směrodatné odchylky a její hodnota je 0,033229 – v přepočtu  $1,22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

#### VÝPOČET OBSAHU FOSFORU

Z naměřené hodnoty absorbance je matematickým přepočten stanoven obsah fosforu v  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Nejprve je pomocí hodnot regresní rovnice určena hodnota  $\text{PO}_4^{3-}$  v  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Následuje přepočet pomocí objemu extrakčního činidla a navážky, kterým získáme hmotnostní zlomek  $\text{PO}_4^{3-}$ . Ten je následně převeden na jednotky ppm, které lze zároveň označit jako  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{PO}_4^{3-}$ . Nakonec je pomocí molárních hmotností vyjádřen samotný fosfor z  $\text{PO}_4^{3-}$ .

## 6 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 6.1 EXTRAKCE

V první fázi výzkumu bylo nutné stanovit nejúčinnější extrakční činidlo. Byly vybrány tři varianty – extrakce zředěnou kyselinou octovou (2 %) za varu; směsí 2 % kyseliny sírové a 2 % kyseliny dusičné za laboratorní teploty anebo činidlem podle Mehlicha za laboratorní teploty. Vzorky použité pro testování extrakčních činidel byly před analýzou rozemlety v laboratorním mlýnu. Použité vybarvovací činidlo (5.1.5) vykazovalo již při prvních stanoveních dobré výsledky, a proto bylo použito pro veškerá stanovení jako standardní postup.

První testování extrakčních činidel proběhlo na vzorku 1 B<sub>1</sub>. Při tomto testu byl navážen 1 g vzorku ( $\pm 0,1$  g) a přidáno 20 ml extrakčního činidla (pro každé činidlo dvě navážky). Extrakce probíhala v Erlenmeyerově baňce. Po přilítí extrakčního činidla ke vzorku a promíchání následovalo dvouminutové vaření směsi v případě kyseliny octové, nebo dvouminutové třepání v případě směsi kys. dusičné s kys. sírovou a činidla podle Mehlicha. Extrahované roztoky byly filtrovány na filtračních aparaturách a filtráty byly vybarvovány standardním postupem.

Výsledky měření ukázaly, že hodnoty absorpance budou celkově poměrně nízké. Dále bylo jasně prokázáno, že nejhorší výsledky vykazuje extrakce směsí kys. dusičné s kys. sírovou, zřejmě z důvodu použití poměrně nízkých koncentrací daných kyselin, a proto bylo toto činidlo vyřazeno z dalšího testování. Nejlepší výsledky vykazovalo činidlo podle Mehlicha a zhruba o polovinu nižší hodnoty kyselina octová. Výsledky prvního měření ukazuje Tabulka 7.

Tabulka 7 Rozdíly absorbancí u zkoumaných extrakčních činidel u vz. 1 B<sub>1</sub>

Extrakční činidlo	Absorbance prm.
Mehlich-3	0,057
kys. octová	0,030
kys. dusičná + sírová	0,002

Druhým testem byl rozbor vzorku 2 B<sub>1</sub> a zahradní zeminy. Extrahováno bylo Mehlichem-3 a kyselinou octovou. U použité zahradní zeminy byl přibližný obsah fosforečnanů známý a poměrně vysoký. Rozbor zeminy byl pouze orientační a pomocný, měl ukázat, do jaké míry je možné tyto fosforečnany vyextrahovat a změřit jejich obsah. Pro každé extrakční činidlo byly odebrány dvě navážky vzorku a jedna navážka zahradní zeminy. Hmotnost navážky byla opět 1 g ( $\pm 0,1$  g), k navážce bylo přilito 20 ml extrakčního činidla do Erlenmeyerovy baňky. Následovalo 2 min. třepání roztoku s Mehlichem-3 a 2 min. vaření roztoku s kys. octovou.

Výsledky opět prokázaly vyšší hodnoty absorpance vzorku 2 B<sub>1</sub> s použitím Mehlich-3. U zahradní zeminy se potvrdilo očekávání, naměřené absorpance byly v obou případech poměrně vysoké. Výsledky druhého měření vzorku 2 B<sub>1</sub> ukazuje Tabulka 8.

Tabulka 8 Rozdíly absorpancí u zkoumaných extrakčních činidel u vz. 2 B<sub>1</sub>

Extrakční činidlo	Absorbance prm.
Mehlich-3	0,054
kys. octová	0,028

Srovnáním absorpancí z předchozích pokusů bylo zjištěno, že nejvyšší extrakční schopnost má činidlo podle Mehlich. Velkou výhodou tohoto činidla oproti kyselině octové je také práce za laboratorní teploty. Na základě těchto zjištění bylo činidlo podle Mehlich – Mehlich-3 zvoleno jako extrakční činidlo pro standardní postup.

### 6.1.1 MLETÍ VZORKŮ

Při dalších testech, po cca 2 – 3 měsících, při kterých byly použity namleté vzorky 1 B<sub>1</sub> a 2 B<sub>1</sub> bylo zjištěno, že tyto vzorky vykazují výrazně nižší hodnoty absorpance, přestože metoda byla mezitím upravena jak zvýšením navážky, tak prodloužením doby extrakce. Ze vzorků tedy nebylo možné vyextrahovat významné množství fosforečnanů. Při použití původního neupraveného vzorku byly fosforečnany vyextrahovány bez problému. Rozdíly v absorpancích ukazuje Tabulka 9.

Tabulka 9 Rozdíly absorbancí mletých a drcených vzorků

Vorek	Datum	Absorbance prm.
1 B1 mletý	26.4.2012	0,057
	13.7.2012	0,019
	26.7.2012	0,019
1 B1 drcený		0,081
	21.11.2012	0,137
2 B1 mletý	3.5.2012	0,054
	13.7.2012	0,016
	26.7.2012	0,014
2 B1 drcený		0,037
	21.11.2012	0,095

Na základě těchto zjištění a vzhledem k tomu, že některé vzorky jsou stanovovány se značným odstupem po odběru, popřípadě jsou stanovovány vícekrát a mezi jednotlivými stanoveními je také velký časový odstup, bylo od mletí vzorků ustoupeno. Zároveň je potřeba brát v potaz tato fakta i při interpretaci výsledků analýzy takových vzorků, které nebyly namlety. Mletí vzorků bylo nahrazeno hrubým podrcením malého analyzovaného množství vzorku těsně před navážkou. Chování vzorků při skladování a vliv úprav na výsledné hodnoty mohou být předmětem dalšího výzkumu.

## 6.2 HLOUBKA ODBĚRU VZORKU

Dalším zkoumaným faktorem byl vliv hloubky odběru na obsah fosforečnanů. Podle předpokladů by měly fosforečnany pomalu difundovat zeminou a nejvyšší hodnoty proto lze očekávat v různé hloubce pod kulturní vrstvou v závislosti na rychlosti tohoto pohybu. Zkoumané vzorky byly odebrány na čtyřech místech v rámci lokality. V každém místě odběru bylo odebráno několik vzorků z různých úrovní pod kulturní vrstvou (KV). Naměřené hodnoty obsahu fosforečnanů v jednotlivých vrstvách ukazuje Tabulka 10.

Tabulka 10 Rozložení obsahu fosforu v jednotlivých vrstvách pod kulturní vrstvou ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

Hloubka pod KV	Vzorek č.			
	1	2	3	4
5 cm	<b>9,31</b>	3,57	<b>9,12</b>	<b>6,73</b>
25 cm	2,65	7,34	1,99	4,08
35 cm	1,96	<b>8,27</b>	–	3,23

Nejvyšší koncentrace fosforečnanů byly prokázány ve vrstvě 5 cm pod kulturní vrstvou. Pro výsledky fosforečnanové analýzy byly tedy zvoleny jako stěžejní obsahy fosforu z této vrstvy. Výjimku tvoří vzorky z místa č. 2. V tomto místě bylo zjištěno významné podmáčení půdy, které zřejmě ovlivnilo rozložení fosforečnanů v půdním profilu. Místa odběrů byla přesně prostorově zaznamenána a zanesena do geografických informačních systémů (ArcGIS 10), kde k nim byly přiřazeny výsledky fosforečnanové analýzy. Generovaný mapový podklad (Obrázek 9) zároveň zobrazuje i antropogenní tvary reliéfu, tedy pozůstatky jednotlivých objektů v usedlosti (zejména obytný dům – jizbu, komoru, špýchar, rybníčky) a další areály odhalené archeologickým odkryvem (chlév a hnojiště). Výsledky fosforečnanové analýzy tak mohly být komparovány s údaji získanými archeologickým výzkumem.

### 6.3 KOMPARACE VÝSLEDKŮ ANALÝZY S ARCHEOLOGICKÝM VÝZKUMEM

Hodnoty fosforu všech vzorků odebraných v zaniklé usedlosti a jejím okolí obsahuje Tabulka 11. Je nutné zdůraznit, že pro tento výzkum nejsou podstatné absolutní hodnoty fosforu, ale především porovnání obsahu fosforu mezi jednotlivými vzorky – tedy relativní hodnoty. Cílem bylo standardizovat metodu takovým způsobem, aby bylo možné předpokládat, že vzájemné rozdíly obsahu fosforu mezi jednotlivými vzorky, získané analýzou, odpovídají rozdílům skutečných obsahů antropogenního fosforu ve vzorcích půdy. Tato korelace byla potvrzena výsledkem archeologického výzkumu.

Tabulka 11 Naměřené hodnoty fosforu všech vzorků

Vzorek č.	P [mg · kg <sup>-1</sup> ]	Vzorek č.	P [mg · kg <sup>-1</sup> ]	Vzorek č.	P [mg · kg <sup>-1</sup> ]	Vzorek č.	P [mg · kg <sup>-1</sup> ]
<b>1</b>	9,31	<b>9</b>	12,45	<b>17</b>	9,41	<b>25</b>	4,95
<b>2</b>	3,57	<b>10</b>	46,71	<b>18</b>	2,14	<b>26</b>	1,83
<b>3</b>	9,12	<b>11</b>	4,56	<b>19</b>	19,06	<b>27</b>	3,92
<b>4</b>	6,73	<b>12</b>	6,69	<b>20</b>	PMD <sup>iii</sup>	<b>28</b>	3,89
<b>5</b>	3,92	<b>13</b>	5,94	<b>21</b>	17,93	<b>29</b>	2,96
<b>6</b>	7,03	<b>14</b>	19,53	<b>22</b>	19,99	<b>30</b>	3,03
<b>7</b>	1,76	<b>15</b>	15,09	<b>23</b>	4,40	<b>31</b>	1,83
<b>8</b>	12,52	<b>16</b>	8,58	<b>24</b>	PMS <sup>iv</sup>	<b>32</b>	14,73

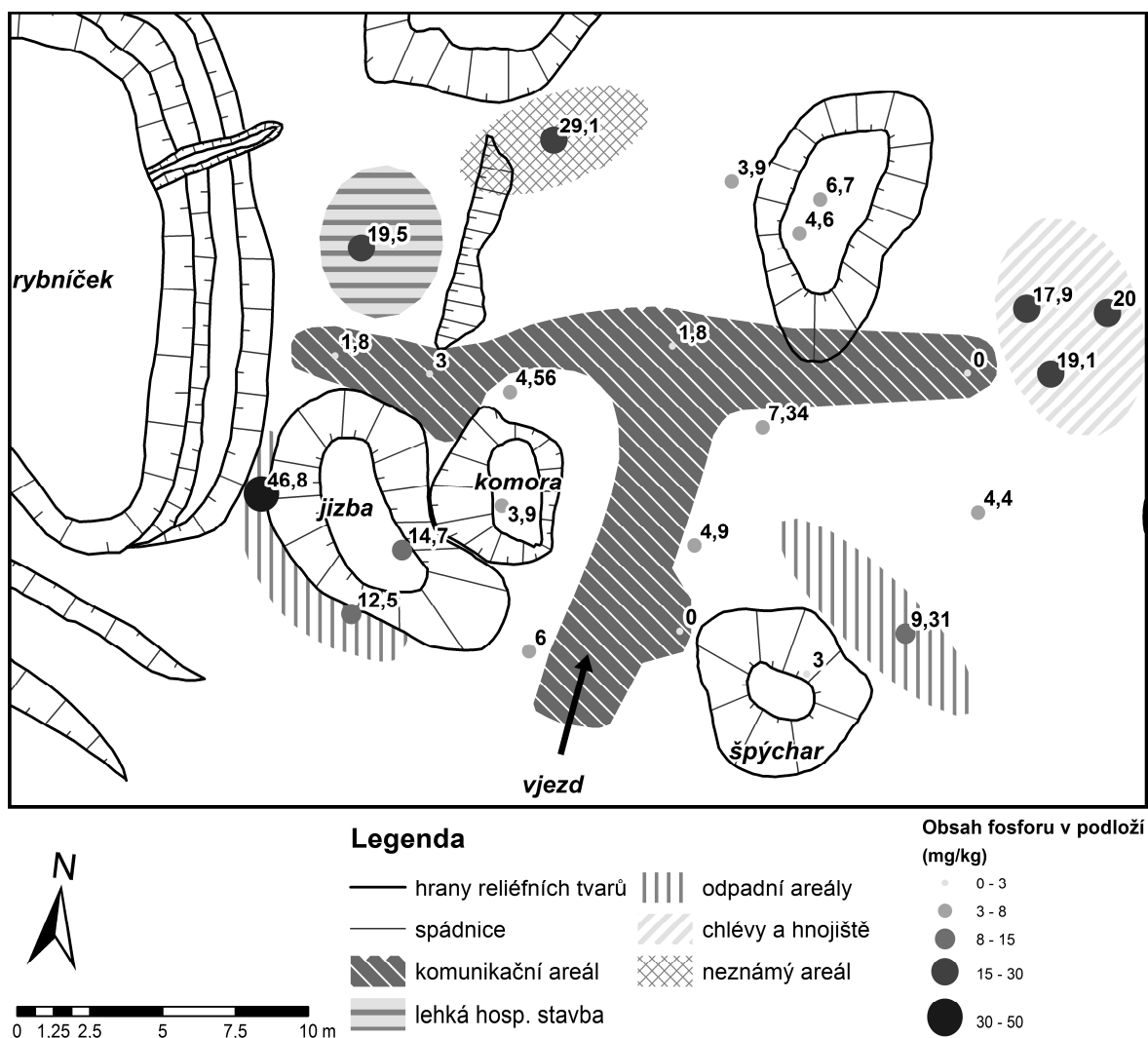
<sup>iii</sup> Pod mezí detekce

<sup>iv</sup> Pod mezí stanovitelnosti

Pro naši analýzu zároveň nebylo podstatné, ze kterých míst jsou vzorky odebrány, k dispozici byly pouze označené vzorky, ne mapa s místem jejich odběru. Proto je komparace výsledků fosfátové analýzy s archeologickým výzkumem výsledkem práce archeologů, především Mgr. Lukáše Holaty.

Jednotlivé objekty zkoumané zástavby byly rozmístěny kolem prázdného prostranství a celá zástavba vykazuje znaky archaického uspořádání. Velmi nízký obsah fosforečnanů se nachází v oblasti komunikačního areálu, v některých místech je obsah fosforečnanů nulový. V levé přední části se samostatně nacházel obytný dům (jizba) s pecí, dále potom skladovací patrová komora. Do dvojice těchto staveb se vstupovalo ze zadní části. Pravděpodobně se v tomto prostoru nacházela síň nebo podsíň lehčí konstrukce. Velice překvapivý je vyšší obsah fosforečnanů v interiéru jizby, neboť v minulosti pravděpodobně docházelo k pravidelnému čištění těchto prostor, což ovlivňovalo množství fosforečnanů v půdě. Příčinou vyššího obsahu fosforečnanů v interiéru jizby mohl být násilný způsob zániku vesnice – rozklad většího objemu organických hmot. Pozůstatky rozkladu, včetně kostí, se ale v kyselém lesním prostředí přímo nedochovávají, obohatí však půdu o fosfor. Dalším objektem, který byl fosfátovou půdní analýzou potvrzen, je špýchar, který se nacházel v pravé přední části usedlosti. Archeologickým odkryvem byly zjištěny dva odpadní areály. Jeden se nacházel u přední části jizby a druhý v blízkosti špýcharu. Fosfátová půdní analýza potvrdila výskyt obou těchto odpadních areálů. V odpadním areálu u přední části jizby byl naměřen velmi vysoký obsah fosforu, v odpadním areálu v blízkosti špýcharu byl obsah fosforečnanů mírně zvýšený, což svědčí o nižším podílu organického odpadu. Dále byl archeologickým odkryvem identifikován chlév s hnojištěm, který se nacházel v pravé zadní části usedlosti, což bylo potvrzeno velmi vysokými hodnotami fosforu. Vysoký obsah fosforu se vyskytoval i v oblasti lehké hospodářské stavby, která byla zjištěna severovýchodně od hnojiště. Pravděpodobně se jednalo o stavbu, která sloužila k chovu domácích zvířat (např. drůbeže), nebo se zde nacházel další odpadní areál.

Naměřené hodnoty obsahu fosforu v prostoru zaniklé usedlosti ukazuje Obrázek 9. Obrázek je publikován se souhlasem jeho autora Mgr. Lukáše Holaty.



Obrázek 9 Plán reliéfně patrných pozůstatků zaniklé usedlosti I v zaniklé vesnici Sloupek s vyznačenými hodnotami obsahu fosforu ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

#### 6.4 KOMPARACE VÝSLEDKŮ S METODOU XRF

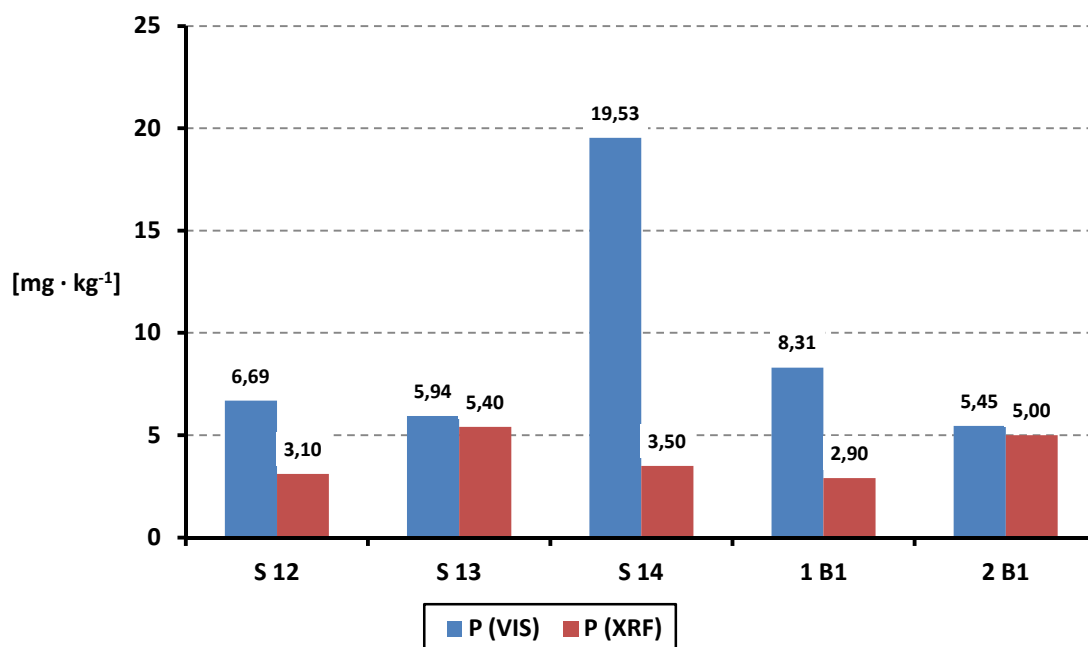
V rámci testování relativní metody fosforečnanové analýzy byl ověřován také předpoklad, že i celkové množství fosforu stanovené metodou prvkové analýzy pomocí XRF lze využít pro orientační porovnání obsahu fosforu, především v situaci, kdy se při stanovování některých dalších prvků XRF přímo využívá.

Pro testování bylo použito pět vzorků (1 B<sub>1</sub>, 2 B<sub>1</sub>, S 12, S 13, S 14). Porovnáním dat získaných extrakční metodou a metodou XRF bylo zjištěno, že toto využití dat z XRF není možné, protože výsledky nevykazují žádnou korelaci s metodou relativní fosforečnanové analýzy a zároveň je celkové množství fosforu asi o dva řády vyšší než hodnoty získané extrakční metodou. Změřená data a porovnání výsledků obsahuje Tabulka 12 a Graf 3.

Tabulka 12 Srovnání obsahu fosforu zjištěného extrakční metodou (VIS) a XRF

Vzorek	P (VIS) [mg · kg <sup>-1</sup> ]	P (XRF) [mg · kg <sup>-1</sup> ]
1 B <sub>1</sub>	8,31	290
2 B <sub>1</sub>	5,45	500
S 12	6,69	310
S 13	5,94	540
S 14	19,53	350

Graf 3 Srovnání obsahu fosforu zjištěného extrakční metodou (VIS) a XRF





## 7 ZÁVĚR

Stanovených cílů diplomové práce bylo dosaženo. Srovnáním výsledků fosfátové analýzy s výsledky archeologického výzkumu bylo prokázáno, že navržená metoda stanovení fosforečnanů ve vzorcích půdy fotometrickou metodou je dobře využitelná k sledovanému účelu, tedy jako nedestruktivní metoda archeologického výzkumu. Metoda byla validována komparací s výsledky archeologického odkryvu.

Během výzkumu metody bylo potvrzeno několik faktorů výrazně ovlivňujících analýzu. Bylo potvrzeno zjištění, že vzorky mohou být nevhodným postupem zpracování a skladování znehodnoceny. Dále bylo potvrzeno, že hodnotu stanovovaného fosforu ve vzorku ovlivňuje hloubka odběru a vlastnosti půdy v místě odběru – např. podmáčení.

Komparací výsledků analýzy s výsledky metody XRF bylo ověřeno, že metoda XRF, která je v některých případech využívána při stanovení fosforu, není korelovatelná s navrženou metodou. Data získaná metodou XRF, o výskytu fosforečnanů a jejich množství, nelze využívat.

## 8 SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK A GRAFŮ

Obrázek 1 Elektromagnetické spektrum <sup>(4)</sup> .....	8
Obrázek 2 Křivka transmitance <sup>(2)</sup> .....	13
Obrázek 3 Princip interferenčního filtru <sup>(2)</sup> .....	14
Obrázek 4 Rozklad polychromatického záření hranolem .....	15
Obrázek 5 Schéma fotonky <sup>(2)</sup> .....	17
Obrázek 6 Schéma fotonásobiče <sup>(2)</sup> .....	17
Obrázek 7 Příklad spektra v programu UV Solutions měřeného metodou Wavelength scan.....	38
Obrázek 8 Příklad kalibrační křivky v programu UV Solutions získané metodou Photometry .....	39
Obrázek 9 Plán reliéfně patrných pozůstatků zaniklé usedlosti I v zaniklé vesnici Sloupek s vyznačenými hodnotami obsahu fosforu ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).....	47
Tabulka 1 Rozdělení spektrometrických metod v závislosti na využívané oblasti spektra <sup>(1)</sup> .....	19
Tabulka 2 Přehled hlavních metod nedestruktivní archeologie <sup>(7)</sup> .....	23
Tabulka 3 Kalibrační křivka .....	34
Tabulka 4 Kalibrace 11. 7. 2012 .....	39
Tabulka 5 Hodnoty absorbancí jednotlivých kalibrací.....	40
Tabulka 6 Absorbance nulového vzorku .....	41
Tabulka 7 Rozdíly absorbancí u zkoumaných extrakčních činidel u vz. 1 B <sub>1</sub> .....	42
Tabulka 8 Rozdíly absorbancí u zkoumaných extrakčních činidel u vz. 2 B <sub>1</sub> .....	43
Tabulka 9 Rozdíly absorbancí mletých a drcených vzorků.....	44
Tabulka 10 Rozložení obsahu fosforu v jednotlivých vrstvách pod kulturní vrstvou ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) .....	44
Tabulka 11 Naměřené hodnoty fosforu všech vzorků.....	45
Tabulka 12 Srovnání obsahu fosforu zjištěného extrakční metodou (VIS) a XRF .....	48
Graf 1 Kalibrace 11. 7. 2012 .....	39
Graf 2 Celková kalibrační křivka s rovnicí regrese .....	40
Graf 3 Srovnání obsahu fosforu zjištěného extrakční metodou (VIS) a XRF .....	48

## 9 SEZNAM LITERATURY A ZDROJŮ INFORMACÍ

- (1) Opekar, F., Jelínek, I., Rychlovský, P., Plzák, Z. 2005. Základní analytická chemie. – *Karolinum*, 201 s. Praha
- (2) Kožená, L. 2007. Bakalářská práce – Přímé stanovení dusičnanů ve vodě UV spektroskopií na přístroji Hitachi. – *KCH FPE ZČU*, 101 s. Plzeň
- (3) Němcová, I., Čermáková, L., Rychlovský, P. 1997. Spektrometrické analytické metody I. – *Karolinum*, 166 s. Praha
- (4) Elektromagnetické spektrum [online]. Evidováno 10. 7. 2013  
Dostupné z <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:ElmgSpektrum.png>>
- (5) Klouda, P. 2003. Moderní analytické metody. – *Pavel Klouda*, 132 s. Ostrava
- (6) Kotouček, M., Skopalová, J., Adamovský, P. Příklady z analytické chemie. – *Univerzita Palackého*, Olomouc [online]. Evidováno dne 14. 7. 2013  
Dostupné z <<http://ach.upol.cz/ucebnice/hodnoceni7.htm>>
- (7) Kuna, M. a kol. 2004. Nedestruktivní archeologie: teorie, metody a cíle. – *Academia*, 555 s. Praha
- (8) Holliday, V. T., Gartner, W. G. 2007. Methods of soil P analysis in archeology. – *Journal of Archaeological Science*, 34: 301 – 333
- (9) Lendáková, Z. 2011. Bakalářská práce – Geochemické analýzy půd v archeologii – fosfátová analýza materiálu z lokality Olomouc-Nemilany. – *Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta*, 61 s. Olomouc
- (10) Mehlich, A. 1984. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 15
- (11) ČSN ISO 11263 (83 6419) Kvalita půdy – Stanovení fosforu – Spektrofotometrické stanovení fosforu rozpustného v roztoku hydrogenuhličitanu sodného.

## **10 RESUMÉ**

Navrhli jsme metodu pro stanovení fosforečnanů ve vzorcích půdy fotometrickou metodou. Metoda byla aplikována na vzorky odebrané v areálu zaniklé usedlosti. Metoda byla validována komparací s výsledky archeologického odkryvu. Byly charakterizovány faktory ovlivňující analýzu. Byla zamítnuta možnost využití dat získaných metodou XRF pro účely této metody.

### **RESUME**

We have designed a photometric method for determination of phosphate in soil samples. This method was applied to the soil samples which were taken in the area of defunct homestead. This method was compared with results of archaeological excavations. With this method some factors affecting the analysis were characterized. The data from method XRF were rejected.