

Rtuť a sloučeniny (jako Hg)

Nejběžnějším zdrojem kontaminace půd jsou atmosferické imise, vzniklé z emisí v energetice při spalování fosilních paliv. V zemské kůře je Hg zastoupena 0,02 mg/kg, kyselé vyvěřelé horniny mají vyšší obsah Hg než horniny bazické a ultrabazické. Nejméně Hg je obsaženo v pískách a karbonátech, nejvíce v jílech a břidlicích (0,025 – 0,5 mg/kg). Přírodní obsahy Hg v půdách kolísají v rozmezí 0,002 – 2,00 mg/kg. Značné obsahy Hg v půdách jsou způsobeny několika faktory, především ale mikrobiální činností v půdě. Mikrobiální methylace sice probíhá hlavně za anaerobních podmínek, ale určité mikroorganismy ji jsou schopny uskutečnit i za poměrně vysokých parciálních tlaků kyslíku v půdním vzduchu. Faktory, které ovlivňují mikrobiální činnost v půdě (vlhkost, teplota, pH) značně ovlivňují procesy transformace Hg v půdách. V půdách se rtuť může vyskytovat v různých formách, které se vzájemně liší mobilitou. Kovová rtuť a dimethylrtuť ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) mají poměrně vysokou tenzi par, jsou těkavé. K reaktivním sloučeninám dále patří Hg_2^{2+} , HgX_2 , HgX_3^- (X – OH, Cl, Br, H_2O na aerosolových částicích) a Hg^{2+} komplexy s organickými kyselinami. Jako nereaktivní sloučeniny se v zeminách projevují HgS a Hg^{2+} ve vazbě na huminové kyseliny. Typ sloučeniny v zeminách je ovlivněn pH a redox potenciálem. Kationtová forma Hg může být snadno sorbována částicemi zemin, a to jak na jílové minerály a hydratované oxidy a hydroxidy Fe a Mn, tak na organickou složku, kde je Hg komplexována kovalentní vazbou.

Extrakční metody

Nestandardizované postupy extrakce/rozkladu

Stanovení rtuti v environmentálních vzorcích s digescí s kyselinou dusičnou a chloristou pomocí CV – AAS je popsáno podrobně v metodice Adeloju et al., 1994. Tato metodika (Landi et al., 1994) se používá pro digesci vzorku dichromanem draselným v roztoku kyseliny sírové (1:1), destilace probíhá 60 min., při teplotě 180 °C, páry rtuti kapalní na chladiči.

Extrakce rtuti pomocí ultrazvuku podle Collasiol et al., 2004.

Půdní vzorky jsou promyty následujícími činidly:

- a.) Roztokem 33% kyseliny dusičné (vzorek se nechá stát 7 dní).
- b.) Destilovanou vodou.
- c.) 2% převařeným roztokem okyselené vody (kyselina dusičná) – vzorky se nechají stát 24 hod.
- d.) Destilovanou vodou.

Po promytí se vzorky usuší, pomelou se na velikost částic < 100 μm . 0,1 – 1 g upraveného vzorku se naváží do 50 ml polyethylenové láhve, pak se přidá kyselina a vzorek se nechá 30 min. stát. Objem přidané kyseliny závisí na konečné koncentraci kyseliny ve vzorku. Poté se přidá chlorid draselný tak, aby konečná koncentrace ve vzorku byla 0,15 % (m/v) a objem byl doplněn po značku vodou, poté se provede sonifikace (ošetření vzorku ultrazvukem) a následně se provede centrifugace po dobu 2 min., při 2700 rpm. Podmínky při použití ultrazvuku: čas 180 s, koncentrace kyseliny dusičné 30 %, velikost částic 121 μm .

Metody stanovení

Rtuť (II) tvoří stabilní formy, ve vodě rozpustné, je schopná tvořit i komplexy s halidy. Je často stanovována spektrofotometricky s dithizonem. Organická rtuť (Jones et al., 1978; Kiwan et al., 1968) ve formě fenylrtuti, ethylrtuti a methylrtuti reaguje také s dithizonem a může být touto technikou stanovena. Rtuť v environmentálních vzorcích může být stanovena po chemické úpravě vzorku a

separaci i dalšími technikami např. technikou atomové absorpční spektrometrie se studenými parami (CV – AAS), atomovou fluorescenční spektrometrií s generací studených par (CV – AFS), atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázanou plazmou (ICP – AES) a hmotnostní spektrometrií s indukčně vázanou plazmou (ICP – MS) s možností generace těkavých hydridů nebo s klasickým rozprášením vzorku (vznik aerosolu v rozprašovači). Techniky, které umožňují přímou analýzu a nezahrnují tak předúpravu vzorku jsou např. neutronová aktivační analýza (NAA) a atomová absorpční spektrometrie po tepelné dekompozici (pyrolýzní AAS se zlatou amalgací). Mezi jednodušší techniky stanovení rtuti patří katodická stripovací voltametrie, polarografie, spektrofluorimetrie.

Standardizované metody

ISO 16772:2004 Soil quality – Determination of mercury in aqua regia soil extracts with cold – vapour atomic spectrometry (CV – AA) or cold – vapour atomic fluorescence spectrometry

Metoda je určena pro analýzu půd v extraktu získaném z lučavky královské podle ISO 11464 a ISO 11466. Jako metoda stanovení je využita CVAA nebo atomová fluorescenční spektrometrie s CV (Cold vapour). Mez detekce metody je nejméně 0,1 mg/kg.

U.S. EPA 7471B (SW-846) Rtuť v tuhých nebo polotuhých vzorcích – metoda CV – AA (Cold – vapour AAS)

Tato metoda je aplikovatelná pro stanovení celkové rtuti (organické a anorganické) v půdách, sedimentech, usazeninách a kalech. Vzorky musí být před analýzou upraveny. Technika je založena na absorpci záření při 253,7 nm. Rtuť je redukována na základní stav a aerována z roztoků do uzavřeného systému.

Vzorek je nejdříve digestován ve směsi kyseliny dusičné a sírové s manganistanem draselným a elementární rtuť je zachytávána. Poté je uvedena do absorpční komůrky a rtuť je analyzována. Ve stanovení interferují sulfidy, proto se přidává manganistan draselný. Dále interferují chloridy, které jsou odstraňovány nadbytkem činidla síranu hydrylaminu. Pro měření se využívá atomový absorpční spektrometr s rtuťovou výbojkou nebo bezelektrodová výbojka, vyžadován je generátor studené páry. Technika poskytuje detekční limit 0,2 µg/l. Vzorky pro analýzu musí být promyty detergenty, kyselinou a vodou. Vodné roztoky musí být okyseleny kyselinou dusičnou na pH menší než 2, nevodné vzorky (půdy) musí být uchovány při teplotě 4 °C. Úprava vzorku: 0,2 g vzorku se vloží do láhve, přidá se 5 ml lučavky královské a směs se zahřívá 2 min, na vodní lázni o teplotě 95 °C, poté se ochladí a přidá se 6 ml roztoku chlorid sodný – síran hydroxylaminu k redukci nadbytku manganistanu draselného. Poté se přidá 55 ml vody a 5 ml síranu cínatého a láhev se umístí do aerační aparatury.

U.S. EPA 7473 (SW-846) Rtuť v pevných maticích a roztocích po termickém rozkladu, amalgamací stanovená metodou AAS

Kontrolovaný ohřev v oxidačním prostředí rozkladné pece slouží k uvolnění Hg z tuhé matrice a vodného prostředí. Vzorek je nejprve usušen a následně termicky a chemicky rozložen v peci. Produkt rozkladu je unášen kyslíkem do katalytické sekce pece, kde je dokončena oxidace a jsou zachyceny uvolňované halogeny/SO₂ a NO_x. Zbytkový rozkladný produkt je veden do amalgamátoru, který selektivně zachycuje Hg. Pro odstranění produktů rozkladu je systém propláchnut kyslíkem a je velmi rychle ohřát amalgamátor, který uvolní Hg páry. Kyslík přenesení Hg páry do měřící cely jednopaprskového AAS. Absorbance je měřena při vlnové délce 253,7 nm. Typický analytický rozsah metody je 0,05 – 600 ng. Detekční limit je 0,01 ng Hg.

U.S. EPA 0245.5 Mercury in soil/sediment by Cold Vapour (CV – AAS)

Rtuť v půdách nebo sedimentech metodou AAS s generováním studených par CV AAS. Report 600/4-91-010.

U.S. EPA 1631 – Appendix: Total mercury in tissue, sludge, sediment and soil by acid digestion and BrCl oxidation

Vzorek se oxiduje BrCl a uvolněná Hg je zachycena na Au – pásce, odtud je termicky desorbována a převedena do CVAAS a dále měřena za standardních podmínek.

Nestandardizované metody

Metody molekulové spektrometrie (spektrofotometrické a fotometrické metody)

Stanovení rtuti dithizonem podle Marczenko, 1986

Ionty rtuti reagují v kyselém médiu s nadbytkem dithizonu za vzniku oranžově-žlutého komplexu dithizonátu-rtuť, který je dobře rozpustný v tetrachlormethanu a chloroformu. Molární absorptivita je $7,1 \times 10^4$ při $\lambda = 485$ nm. Při stanovení rtuti interferují vzácné prvky: zlato, paladium, stříbro, platina a ionty mědi. Měď je z roztoků odstraňována maskováním pomocí kyanidů nebo pomocí bromidů a jodidů v kyselém médiu. Vzácné kovy (Au, Pt) jsou odstraňovány selektivní redukcí prvků. Paladium může být odstraněno srážením s dimethylgloximem a stříbro pomocí chloridů nebo thiokyanátů. K roztoku v děliči, který obsahuje méně než 40 μg rtuti, se přidá 1M HCl a malá část roztoku dithizonu. Směs se separuje, odstraní se dithizon, který se poté protřepe s roztokem NH_3 (2 kapky koncentrovaného roztoku NH_3 v 25 ml vody), a poté se protřepe extrakt s kyselinou octovou. Vzniklý oranžově-žlutý komplex dithizonu a rtuti se rozpustí v 25 ml odměrné baňce s roztokem CCl_4 a měří se absorbance při 485 nm.

Stanovení rtuti chloridem trifenyltetrazolu (TTC) podle Kamburova, 1993.

Metoda je založena na vzniku kyselého komplexu rtuti (II) s chloridem trifenyltetrazolu (TTC). 2 g půdy se smísí s 5 – 7 ml koncentrované kyseliny sírové a na dno baňky se umístí manganistan draselný, promísená směs se vloží do destilační aparatury, kde se zahřívá tak dlouho, dokud se vyvíjí páry SO_3 . Poté se vzorek ochladí, přidá se 10 ml destilované vody. Nadbytek manganistanu a oxidů manganů se odstraní přídatkem peroxidu vodíku. Ze vzorku je nutné eliminovat železo, a to srážením s hydroxidem sodným, poté se vzorek filtruje a transferuje se do 25 ml odměrné baňky a doplní se vodou po značku. Z tohoto roztoku se odebere 12 ml a přidá se 1 ml 2M kyseliny sírové, 1 ml 1×10^{-3} M KI, 0,5 ml 5×10^{-4} M TTC a 5 ml nasyceného roztoku NaF (maskuje interferující ionty železa, molybdenu a wolframu). Směs se promíchá a extrahuje se přídatkem 3 ml chloroformu po dobu 30 sekund. Organická fáze se oddělí a přefiltruje se do 1cm kyvety a měří se absorbance při $\lambda = 255$ nm.

Stanovení rtuti Thio-Michlerovou metodou podle Marczenko, 1986

Stanovení rtuti je založeno na selektivní reakci Hg(II) s thio-Michlerovým ketonem (roztok 4,4'-bis(dimethanolamino)thiobenzofenon v 0,001M roztoku dimethylformamidu). V roztoku při pH 2 – 5 a nadbytku TMK vzniká červeno-fialově zbarvený komplex, jehož molární absorptivita je $1,7 \times 10^5$ při vlnové délce 560 nm. Reakce rtuti s TMK může být provedena i ve 40% ethanolu nebo v 30% n-propanolu, ale nejcitlivější je vodný roztok dimethylformamidu. Komplex rtuť – TMK není tvořen v přítomnosti jodidů. V této metodě neinterferují chloridy, bromidy, sírany, octany, citráty, vínany a EDTA, ale interferují kationty Pd(II), Pt(II), Au(III). K 10 ml vzorku, který je slabě okyselen (pH = 4) s obsahem rtuti (Hg II) do 20 μg se přidají 2 ml octanového pufru, 2,5 ml dimethylformamidu a 2,5 ml roztoku TIK (Thio-Michlerův roztok). Vše se promíchá a rozředí vodou na objem 25 ml, směs se nechá 10 min. stát, a poté se změří absorbance při 560 nm.

Stanovení rtuti pomocí semikvantitativní metody (SQM) podle Yallouz et al., 2008

Semikvantitativní metoda (SQM) byla vyvinuta pro analýzu rtuti, jedná se o kolorimetrickou, levnou a snadnou metodu. SQM (Yallouz et al., 2000) byla prováděna ve dvou krocích – kyselinovou digescí (směs $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ – sulfonitrilový roztok) a vizuálním stanovením použitím detekčního papíru pokrytého emulzí, která vyvíjí charakteristickou barvu, která vzniká v důsledku komplexu HgI_4 .

Vzorky po odběru se vysuší na vzduchu, a poté jsou homogenizovány v porcelánové misce. Následně se prosejí a separuje se frakce menší než 74 µm a větší než 74 µm. Každá frakce byla poté sušena při 40 °C a uskladněna v polyethylenových nádobách. 10 g vzorku je zahříváno 2 hodiny na varné desce (80 °C) v digescí baňce s 25 ml lučavky královské (nebo směsi HCl:HNO₃ (3:1)) se dvěma kapkami antipěnového činidla. Po ochlazení se přidá 50 ml deionizované vody. Analytický roztok se poté transferuje do láhve, přidá se 10 ml redukujícího činidla (50% chlorid cínatý v 50% kyselině chlorovodíkové). Pak je zapojen aerační systém. Páry rtuti procházejí detekčním papírem (umístěn je v zařízení na držení, papír je vyroben podle techniky Yallouz et al., 2002), který obsahuje jodidy mědi, které vytvářejí červeně zbarvený komplex. Stanovení rtuti je získáno srovnáním vzniklé barvy vzorku se standardním roztokem pomocí kvantitativních a semikvantitativních metod. Z kvantitativních metod lze využít automatický analyzátor rtuti, rtuť lze stanovit pomocí techniky Akagi a Nushimura (1991), která zahrnuje digesci vzorku. 0,5 g vzorku se smíchá se 2 ml oxidantu (1:1, kyselina chloristá a dusičná) v 50 ml baňce, poté se přidá 1 ml vody a směs se opatrně zahřívá při 230 – 250 °C po dobu 20 min. Po ochlazení se vzorek rozředí na 50 ml a analyzuje se.

Semikvantitativní metody jsou techniky přibližné, orientační, v žádném případě nedosahují přesnosti, která je srovnatelná s modifikacemi atomové absorpční spektrometrie, molekulové spektrometrie a dalších metod.

Stanovení celkové rtuti spektrofluorimetricky podle Vedrına-Dragojević et al., 1997

Spektrofluorimetrická metoda je založena na fluorescenčním ochlazení rhodaminu B s Hg(II) v přítomnosti jodidu draselného. Všechny formy rtuti (anorganické a organické) ve vzorku jsou preoxidovány pomocí manganistanu draselného, kompletní oxidace je dosažena peroxodisíranem draselným a zahřátím. Hg(II) je redukována chloridem cínatým a páry jsou vedeny vzduchem do absorpčního roztoku, který obsahuje manganistan draselný a kyselinu sírovou (systém je cirkulující a uzavřený pro zabránění ztráty par). Fluorescenční ochlazení rhodaminu B je měřeno v absorpčním roztoku při excitační vlnové délce 485 nm a emisní vlnové délce 586 nm. Tato technika poskytuje dobrou opakovatelnost, reprodukovatelnost a nízký detekční limit (0,7 ng/l).

Vzorek půdy je před analýzou homogenizován v 250 ml láhvi s 15 ml směsí kyselin a s 20 ml roztoku manganistanu draselného, láhev je zazátkovaná a její obsah se promíchává, poté se nechá stát 3 hod. při pokojové teplotě. Poté se přidá 15 ml peroxodisíranu draselného, směs se promíchává a zahřívá 1 hod. ve vodní lázni s teplotou 65 – 70 °C (vyšší teploty mohou způsobovat těkání rtuti). Po ochlazení na pokojovou teplotu se přidá 100 ml destilované vody, roztok se zfiltruje a filtr se promyje 50 ml destilované vody. Nadbytek oxidantů se redukuje a nové rozpuštění sraženiny oxidu manganu se řeší přidávkou hydroxylamin hydrochloridu (4,5 ml). Odbarvený vzorek se transferuje do 500 ml láhve v koncentrační aparatuře, přidá se 20 ml redukčního roztoku a směs se provzdušňuje 1 hod. při 600 ml/min., páry rtuti se absorbují do absorpčního roztoku. Nadbytek manganistanu draselného se rozloží hydroxylamin hydrochloridem a pH roztoku se upraví na 2,5 pomocí 4,5 ml hydroxidu sodného. Tento roztok se přemístí do 15 ml odměrné baňky, doplní se vodou po značku. Z výše připraveného vzorku se odebere 5 ml, přidá se 3 ml pufrčního roztoku a 1 ml 5 x 10⁻³ mol/l jodidu draselného a 1 ml 1 x 10⁻⁴ mol/l rhodaminu B a měří se fluorescenční intenzita.

Metody atomové spektrometrie

Stanovení rtuti pomocí atomové absorpční spektrometrie s generací studených par (CV – AAS) podle Landí et al., 1994.

CV – AAS je nejcitlivější a nejjednodušší technikou pro stanovení stopových a ultrastopových množství rtuti v biologických a environmentálních vzorcích. Nicméně, přímé stanovení je komplikováno vlivem matrice vzorku. Přesné stanovení rtuti vyžaduje dekompozici organické matrice – přeměnu rtuti na anorganickou divalentní formu. Dekompoziční metody zahrnují procesy mokré digesce a spálení vzorku. Druhá varianta dekompozice vzorku není vhodná pro rtuť. K digesci se nejčastěji využívají následující druhy kyselin: kyselina dusičná, směs kyselina dusičná – sírová, kyselina dusičná – chloristá, kyselina dusičná – peroxid vodíku. Nejvhodnější směsí pro digesci je směs kyselina dusičná – chloristá. Směs kyseliny dusičné a sírové ovlivňuje citlivost při stanovení

rtuti. Stanovení rtuti v environmentálních vzorcích s digescí s kyselinou dusičnou a chloristou pomocí CV – AAS je popsáno podrobně v metodice Adeloju et al., 1994. Tato metodika (Landi et al., 1994) používá pro digesci vzorku dichroman draselný v roztoku kyseliny sírové (1:1), destilace probíhá 60 min., při teplotě 180 °C, páry rtuti kapalně na chladiči. Tato digesce je účinná pro vzorky půdy, sedimentů, kalů a pro geologické vzorky. Při digesci může interferovat chlor, který vzniká oxidací chloridů z dichromanu. Chlor absorbuje na stejné vlnové délce při stanovení jako rtuť (273,7 nm) a zvyšuje tak signál rtuti, ale až při koncentraci 100 mg/100 ml. Výsledky testů ukazují, že interakce mezi Cl a Hg se odehrávají uvnitř kapalné volné části recirkulační smyčky. Problém interferujícího chloru se řeší přidáním hydroxylaminu před generací par rtuti.

0,5 – 2 g půdy (sedimentu) nebo 0,1 g kalu je umístěno do digesční trubice, přidá se 1,2 g dichromanu draselného a 20 ml vody, připojí se chladič, do separační nádoby se umístí 20 ml kyseliny sírové. Aparatura je umístěna na magnetické míchače, spustí se míchání a kyselina po kapkách teče do tuby (pomalé přidání kyseliny je nutné ze dvou důvodů – 1. rychlým přidáním může vznikat pěna v důsledku přítomnosti velkého množství uhličitánů u některých vzorků nebo může dojít k zuhelnatění nebo připálení vzorku, pokud vzorek obsahuje velké množství organické hmoty. 2. velké teplo po přidání kyseliny může znehodnotit vzorek vznikem připáleniny, kdy dochází ke ztrátě rtuti (Martts et al., 1983) redukcí na Hg^0 . Separální nádoba je odstraněna, postranní otevíření kondenzátoru je uzavřeno zátkou a sestava je umístěna do tepelného bloku s teplotou 180 °C, kde probíhá 60 min. digesce. Po hodině, je aparatura vytažena z tepelného bloku, a ponechá se 5 min. při pokojové teplotě. Chladič se odstraní, promyje se 5 ml vody a smíchá se digestátem. Aparatura se poté opět umístí do tepelného bloku, na 30 min. Po uplynutí této doby se kondenzát ochladí, rozředí 90 ml, částí extrakčního přístroje se promyjí vodou a smíchají se s digestátem. Konečný objem digestátu se upraví na 100 ml vodou. Stanovení rtuti se provede v recirkulačním módu CV – AAS. K předčasné redukcí rtuti díky přítomnosti chloridu cínatého na skleněných stěnách je předcházeno nadbytkem oxidantu v digestátu.

Stanovení rtuti atomovou fluorescenční spektrometrií s elektrotermální atomizací (AFS – ETTAS) podle Pagano et al., 1994

Stanovení rtuti v této metodice je prováděno za pomoci laserem excitované atomové fluorescenční spektrometrie s elektrotermální atomizací (LEAFS – ETA) digestovaných vzorků. Digescce vzorků se provádí pomocí mikrovlnného záření. 0,25 g na vzduchu usušené půdy se odváží do teflonové nádoby a přidá se 10 ml 15,9M kyseliny dusičné. Nádoba se uzavře, umístí se do plastové tašky a pak se umístí do mikrovlnky. Optimalizovaná procedura pro rozklad zahrnuje 5 min. ozařování (107,8 W), poté je ochlazená a obsah digestátu je rozředěn na 25 ml pro redukcí celkové acidity. 10 μ l alikvoty testovaného roztoku se injektuje do grafitové pece a spustí se teplotní program, který obsahuje vysušení matrice při 110 °C, atomizaci matrice vzorku s modifikátorem při 1200 °C, vlastní atomizace vzorku při 1150 °C, ochlazení pece na 20 °C a její vyčištění (při 2300 °C). Rychlost toku argonu při těchto operacích je 300 ml/min, s výjimkou atomizace vzorku, kdy je nulová. Dva prostorově uspořádané svazky vstupují do grafitové pece a produkují dvou stupňovou atomizaci rtuti, která je poté detekována ve formě fluorescenčního záření. Kvantifikace rtuti byla provedena na základě metody standardních přídavek. AFS – ETTAS poskytuje přesné, snadné a rychlé stanovení rtuti v půdách. Spojení laserové excitace s atomovou fluorescenční spektrometrií poskytuje selektivitu dvou excitačních procesů, zvyšuje citlivost fluorescenční a účinnost atomizace v grafitové tubě, je to velice citlivá technika pro stanovení rtuti.

Stanovení rtuti atomovou absorpční spektrometrií (AAS) se Zeemanovou korekcí podle Sholupov et al., 2004

K měření se používá atomový absorpční spektrometr se Zeemanovou korekcí s vysoce frekvenční modulační světelnou polarizací. Radiační zdroj je umístěn přímo v permanentním magnetickém poli. Rezonanční linie $\lambda = 254$ nm je štěpena na tři polarizované Zeemanovy komponenty (π , σ^- , σ^+). Pokud se záření šíří podél směru magnetického pole, fotodetektor detekuje jen záření σ^- , pokud rtuť není přítomna v analytické komůrce (cele), radiační intenzity obou σ komponent jsou stejné. Pokud absorbující atomy se vyskytují v komůrce (cele), rozdíl mezi intenzitami σ -komponent se zvyšují a koncentrace par rtuti roste. σ -komponenty jsou separovány v polarizačním modulátoru. Spektrální

posun σ -komponent je menší než šířka molekulových absorpčních svazků a rozptyl spektra, proto pozadí interferujících komponent neovlivňuje analytické čtení. Díky vysokofrekvenční Zeemanově korekci a použití multidráhy analytické komůrky, je možné vytvořit analyzátor pro jednoduchou a dobře interpretovatelnou proceduru pro detekci rtuti v plynných vzorcích. Skutečná měření jsou prováděna vizualizací procesů na monitoru počítače. Detekční limit je 2 ng/m^3 pro rtuť ve vzorcích vzduchu.

Rtuťový analyzátor RA – 915+ vybavený RP – 91 je užíván pro determinaci obsahu rtuti v kapalných vzorcích. RP – 915+ pracuje na redukci Hg(II) na atomový stav za použití redukcujících roztoků s následnou transportací rtuťových atomů do analytické komůrky proudem vzduchu („technika studených par“). Redukující rtuť, která je tvořena během kontinuálního pumpování vzduchu promývačkou, obohacuje analytickou komůrku RA – 915+ analyzátoru, kde jsou detekovány atomy rtuti. Zařízení PYRO – 915 umožňuje stanovení rtuti v komplexních maticích vzorků jako jsou půdy, horniny, biologické vzorky (vlasy, krev), potraviny, olejové produkty. PYRO – 915 využívá pyrolýzní techniku bez předúpravy vzorku. Během analýzy komplexních matic dochází ke vzniku interferencí v důsledku uvolnění radikálů a kouře, z tohoto důvodu musí být radiální záření větší než dvacetinásobné. Pro vyřešení tohoto problému byl navržen dvoukomorový atomizér. První a druhá komora atomizéru je zahřívána na teplotu $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Vzorek v atomizéru je ve speciálním kontejneru, po jeho vložení do atomizéru méně těkává rtuť disociuje, kdežto snadno těkává organická rtuť opouští první komoru, takto se zabraňuje produkci kouře z organické matrice v první komoře. Všechny produkty z první komory jsou přesunuty do druhé komory nosným plynem, kde jsou rozloženy, kouř a interferenční komponenty (zvláště oxid uhličitý a voda) jsou spáleny. Zbytek je eliminován Zeemanovou korekcí spektrometru. Kovový katalyzátor zlepšuje účinnost oxidace a disociace v druhé komoře. RA – 915+ rtuťový analyzátor má nízký limit detekce, vysokou selektivitu a rychlou odpověď, proto RA – 915+ je vhodný pro stanovení rtuti ve vzduchu nebo v nosném plynu bez překoncentrace rtuti v absorpční pasti. PYRO – 915 je také vhodný pro analýzu komplexních matic (půdy, horniny, biologické vzorky).

Stanovení rtuti pomocí atomové absorpční spektrometrie s generací studených par a elektrotermální atomizací (CVAAS – ETA) podle Moreda-Piñeiro et al., 2002

Koncentrace rtuti je stanovována pomocí atomového spektrometru bez korekčního systému. Bezelektrodová výbojka operuje při 183 mA. Hybridní generační systém (Perkin – Elmer) je užíván pro generaci studených par. Vzorek páry (spálený) je transferován do tuby, která se skládá z křemenné kapiláry připojené krátkým kouskem gumové hadičky k PFTE tubě. Grafitová pec je ošetřena iridiem pro zvýšení životnosti. Vzorek půdy (5 g) je zpracován na kaši, a to rozemletím a následným smícháním s glycerolem. Celý objem vzorku je poté upraven na 25 ml destilovanou vodou. Glycerol umožňuje rovnoměrnou (jednotnou) distribuci částic ve vzorku během pipetování. Kaše jsou uchovány v polyethylenové láhvi při teplotě $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Optimální velikost částic je okolo $10 \text{ }\mu\text{m}$. Tvorba studených par probíhá v generačním systému, z něj vede špička tuby křemenné kapiláry do grafitové tuby. Zachycení par na grafitové tubě (peci) je kontrolováno a řízeno FIAS – 400 softwarem. Vodná kaše je během pipetování míchána na magnetické míchačce. $2000 \text{ }\mu\text{l}$ kaše se smíchá v reakční nádobce s $850 \text{ }\mu\text{l}$ kyseliny chlorovodíkové a $1000 \text{ }\mu\text{l}$ (6M) kyseliny chlorovodíkové, objem se doplní na 5 ml vodou. Špička křemenné tuby se automaticky vloží do centra grafitové pece. Studené páry ve vzorku se generují přidáním tetraboritanu sodného (1%, m/v). Po dokončení generace par, tj. po 40 – 69 s, v závislosti na typu vzorku, jsou páry transportovány argonem (rychlost 30 ml/s) do spalovací tuby, kde jsou atomizovány.

Tvorba par je ovlivněna velikostí částic, koncentrací kyseliny chlorovodíkové a tetraboritanu sodného, zachycením a účinností atomizace, rychlostí toku argonu při transportu par, proto je nutné pečlivě provést přípravu vzorku a nastavení operačních podmínek.

Kombinované metody

Stanovení rtuti pomocí plynné difúzní injektáže s amperometrickou detekcí podle Amini et al., 2005

Spektrofotometrický plynový – difúzní injektážní systém (GD – FI) pro determinaci rozpuštěné anorganické rtuti ve vodných vzorcích je vhodnou ekonomicky méně náročnější alternativou k AAS a AFS. Detekční limit této metody je 4 µg/l. Injekční metody založené na amperometrické detekci jsou citlivější než spektrofotometrické detektory. FI metody s amperometrickou detekcí nabízí detekční limit v rozsahu ng/l pro rtuť.

Vzorky půdy jsou upraveny pro analýzu digescí: 2 g vzorku se vaří s 20 ml lučavky královské 2 hod., při 80 °C. Vzorek se poté rozpustí v 50 ml 1,5M kyseliny sírové, centrifuguje se 5 min. a pak se filtruje. GD – FI systém se skládá ze dvou peristaltických pump vybavených Tygonovou trubicí, dále obsahuje rotační injekční ventil se vzorkovací smyčkou (500 µl), teflonové trubice, plynově – difúzní komůrku a průtokový amperometrický detektor a řídicí jednotku. Průtoková amperometrická měřicí buňka obsahuje pracující zlatou elektrodu umístěnou naproti platinové elektrodě a s Ag/AgCl referenční elektrodou. Plynově – difúzní komůrka a roztoky jsou termostatovány při 85 °C ve vodní lázni vybavené termoregulátorem. Plynově – difúzní komůrka se skládá ze dvou Perspex bloků (9,5 cm délka, 2,3 cm šířka a 1,5 cm výška), které jsou spojeny ocelovými šrouby. Hloubka, šířka a délka dvou vlnitých kanálků plynově – difúzní komůrky je 0,5; 2 a 100 mm. K separaci dvou kanálků slouží semipermeabilní membrána z teflonu. Analytické stanovení rtuti zahrnuje injekci vzorků a standardů rtuti (II) do proudu 1,5M kyseliny sírové, který splývá s tokem činidla obsahujícím 0,6% SnCl₂ v 1,5M kyselině sírové pro redukci Hg(II) na metalickou rtuť. Plynově difúzní komůrka se vloží do vodní lázně termostatované při 85 °C. Generované rtuťové páry difundují napříč teflonovou membránou k toku obsahujícím 0,05M KNO₃. Kovová rtuť v toku akceptoru je detekována amperometricky na pracující zlaté elektrodě nastavené na +600mV versus Ag/AgCl referenční elektrodě. Analytický signál je maximálním naměřeným píkem.

Stanovení rtuti RTG – absorpční spektroskopii (XANES) podle Bernaus et al., 2006

Půdní vzorky pro analýzu jsou zpracovány analytickým mikrovlnným systémem MARS – 5, model CEM Corporation, USA. Digescce se provádí v kyselině fluorovodíkové, která zabezpečuje celkovou digesci vzorku. Pro XANES analýzu je možné vzorky upravit i sekvenční extrakční procedurou, která se skládá ze čtyř rozdílných kroků a zahrnuje rozdílné formy rtuti: 1. ve vodě rozpustná rtuť – je uvolněna ve vodném médiu, 2. vyměnitelná frakce rtuti – stanovena za alkalických podmínek (pH 8,4) v přítomnosti komplexačních agentů – EDTA, 3. vázaná rtuť na organickou hmotu – pomocí 0,2M NaOH a CH₃COOH (4 =, v/v) a 4. reziduální rtuť – extrahována pomocí kyseliny fluorovodíkové. Extrakce se provádí ze 2 g půdy, které se smíchají s 20 ml rozpouštědla v centrifugační tubě. Směs se 2 hod. třepe při pokojové teplotě, pak se provede centrifugace 25 min., při 4700 rpm a výluh se filtruje přes 0,22 µm filtr. Pevná rezidua se použijí pro další extrakci, která se provádí stejným výše zmíněným způsobem. XANES analýza se provádí na Beamline A1 Hamburger Synchrotronstrahlungslaborin (HASYLAB) synchronním zařízením. Parametry zařízení: Paprsková linie A1: zdroj energie – obloukový magnet (4,5 GeV), maximální proud 150 mA, monochromátorové krystaly – Si (111), rezoluce ($\Delta E/E$), tok fotonů na vzorek 10⁹ (fotony/s), velikost spotu na vzorku 2 x 3 mm, detektor – 3 ionizační komory, úhel dopadu 45°, teplota pokojová, použitý plyn dusík (možné je i hélium). Paprsková linie L: Zdroj obloukový magnet, zdroj energie 4,5 GeV, maximální proud 150 mA, monochromátorové krystaly Si (3 1 1) nebo Si (1 1 1), rezoluce 10⁻⁴, tok fotonů na vzorek 10⁹ (fotony/s), velikost spotu na vzorku 15 x 15 µm, detektory – dva ionizační a Si(Li), úhel dopadu 45°, teplota pokojová.

Jednotlivé formy rtuti a jejich přítomnost ve vzorku byly získány srovnáním spektra neznámého vzorku se spektrem referenčního materiálu. Referenční komponenty jsou HgCl₂, Hg₂Cl₂, HgSO₄, HgO red., Hg(CH₃COO)₂, HgS červená (rumělka) a rtuť obsažená v minerálech korderoit a mosesit. Před vlastní analýzou jsou půdní vzorky a referenční materiály pomlety na jemný prášek a rozpuštěny v polyethylenové láhvi, homogenizovány jsou na vortexové aparatuře, poté jsou slisovány do formy peletek při tlaku 5 tun/cm² po dobu 5 min. Celkové množství vzorku v každé peletce se mění od 50 do 100 mg, zatímco polyethylenové množství je mezi 100 až 150 mg. Referenční materiály jsou

analyzovány v transmitančním módu (detekce – dvě ionizační komory) s absorpční linií LIII při 12,284 eV, zatímco spektra neznámých vzorků jsou získána ve fluorescenčním módu (pevný detektor) s podmínkami (fluorescenční linie) $HgL_{\alpha 1}$ (9988,8 eV) a $L_{\alpha 2}$ (9897,6 eV). Výběr detekčního módu je založen na koncentraci vzorku a pozadí matrice. V obou případech je jako monochromátor použit krystal Si (1 1 1). Data získaná z XANES jsou hodnocena pomocí SixPACK softwaru. Spektra v SixPACK softwaru obsahují energetické korekce, korekce pozadí a normalizaci signálu. Výběr příslušného spektra (vzorek x referenční materiál) je prováděn metodou nejmenších čtverců.

Literatura

- Amini, N., Cardwell T.J., Cattrall R.W., Kolev S., 2005. Determination of mercury (II) at trace levels by gas-diffusion flow injection analysis with amperometric detection, *Analytica Chimica Acta* 539, 203-207 pp.
- Berdeque A., Kanton Y.H., Beni V., Herzog G., Watson Y.E., Rodgers K., Stam F., Alderman J., Arrigan D.W.M., 2007. Voltammetric characterisation of silicon-based microelectrode arrays and their application to mercury-free stripping voltammetry of copper ions, *Talanta* 71, 1022-1030 pp.
- Bernaus A., Gaona X., van Ree D., Valiente M., 2006. Determination of mercury in polluted soils surrounding a chlor-alkali plant Direct speciation by X-ray absorption spectroscopy techniques and preliminary geochemical characterisation of the area, *Analytica Chimica Acta* 565, 73-80 pp.
- Chatterjee S., Pillai A., Gusta V.K., 2002. Spectrophotometric determination of mercury in environmental sample and fungicides based on its complex with o-carboxy phenyl diazotamino p-azobenzene, *Talanta* 57, 461-465 pp.
- Kamburova M., 1993. Spectrophotometric determination of mercury in soils with triphenyltetrazolium chloride, *Talanta*, Vol.40, No.5, 719-723 pp.
- Landi S., Fagioli F., 1994. The adaption of the dichromate digestion method for total mercury determination by cold-vapor atomic absorption spectrometry to the analysis of soils, sediments and sludges, *Analytica Chimica*
- Marczenko Z., 1983 in: Marczenko Z., 1986. Separation and spectrophotometric determination of elements, John Wiley & Sons, New York, 678 pp.
- Marczenko Z., 1984 in: Marczenko Z., 1986. Separation and spectrophotometric determination of elements, John Wiley & Sons, New York, 678 pp.
- Ongbu J.A. and Kokogho M.A., 1993. Determination of Zn, Pb, Cu and Hg in soils of Ekpan, Nigeria, *Environment International*, Vol.19, 611-613 pp.
- Pagano S.T., Smith B.W. and Winefordner J.D., 1994. Determination of mercury in microwave-digested soil by laser-excited atomic fluorescence spectrometry with electrothermal atomization, *Talanta*, Vol. 41, No.12, 2073-2078 pp.
- Piñero –Moreda J., López –Mahía P., Muniategui-Lorenzo S., Fernández-Fernández E., Prada-Rodríguez D., 2002. Direct determination in aqueous slurries of environmental and biological samples by cold vapour generation-electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 111-122pp.
- Sholupov S., Pogarev S., Ryzhov V., Mashyanov N., Stroganov A., 2004. Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples, *Fuel Processing Technology* 85, 473-485 pp.
- Vedrına-Dragojević I., Dragojević ID., Čadež S., 1997. Spectrofluorimetric method for the determination of the total mercury content in sediment and soil, *Analytica Chimica Acta* 355, 151-156 pp., 1997.
- Yallouz A.V., Cesar R.G., Egler S.G., 2008. Potential application of semi-quantitative method for mercury determination in soils, sediments and gold mining residues, *Environmental Pollution* 151, 429-433 pp.
- Yallouz A.V., Hacon S., Calixto T., 2002. Semi quantitative mercury determination in fish: a tool for poisoning prevention. *Annals of the Brazilian Academic of Science* 21, (2), 187-191 pp.