

UNIVERZITA KARLOVA  
Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Radek Židek

## **Speciační analýza rtuti v kapalných a plynných vzorcích**

Speciation analysis of mercury in liquid and gaseous samples

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jan Kratzer, Ph.D.

Konzultanti: RNDr. Václav Červený, Ph.D.

Ing. Jaroslav Švehla, CSc.

Praha 2019

## **Prohlášení**

Čestně prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem řádně uvedl všechny informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití získaných výsledků v této práci mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 13. května 2019

.....  
Bc. Radek Židek

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval svému školiteli RNDr. Janu Kratzerovi, Ph.D. za vstřícnost, trpělivost a cenné rady jak během měření, tak i při následném zpracování výsledků a sepisování této práce. Dále bych chtěl poděkovat svým dvěma konzultantům-Ing. Jaroslavu Švehlovi, CSc. za cenné rady a obětavost při měření, a RNDr. Václavu Červenému, Ph.D. za ochotu. Obrovské poděkování za ochotu a vstřícnost patří také celému týmu Oddělení stopové prvkové analýzy Ústavu analytické chemie AV ČR, v. v. i..

Rovněž děkuji výzkumnému záměru Ústavu analytické chemie AV ČR, v. v. i., (RVO: 68081715) a Grantové agentuře ČR (projekt č. 18-01116S) za finanční podporu.

Také děkuji své rodině a kamarádům za trpělivost, pomoc a podporu během celého mého vysokoškolského studia.

## Abstrakt

Byla kvantifikována účinnost chemického generování čtyř specií rtuti z kapalných vzorků. Jednalo se o elementární rtuť a hydridy methyl-, ethyl- a fenylrtuti. Generované těkavé specie rtuti byly kvantitativně zachyceny na zlatém amalgamátoru a jejich množství stanoveno technikou AMA-254. Porovnány byly tři typy konstrukce generátorů těkavých sloučenin. V konvenčním generátoru těkavých specií s dávkováním do proudu a separátorem fází s nuceným odtahem byla účinnost generování pro všechny specie rtuti srovnatelná a pohybovala se kolem 60 %. Pro elementární rtuť a hydrid methylrtuti bylo dosaženo lepších výsledků v automatizovaném dávkovém uspořádání, kde jejich účinnosti generování dosahují více než 90 %. Účinnost generování hydridů ethyl- a fenylrtuti se v tomto uspořádání aparatury pohybuje mezi 60 a 80 %.

Byly optimalizovány podmínky speciální analýzy elementární rtuti a sublimátu v plynných vzorcích. Tyto dvě specie mají nejvyšší zastoupení v kouřových plynech tepelných elektráren, tepláren a spaloven komunálního odpadu. Kombinace dvou trubiček naplněných aluminou a pozlacenou aluminou jako sorbenty umožňuje selektivní a kvantitativní zachycení sublimátu na alumině a elementární rtuti na pozlacené alumině. Byla studována kapacita obou sorbentů i vliv teploty sorbentu na účinnost zachytu specií rtuti. Použitelnost navrženého postupu speciální analýzy byla úspěšně demonstrována na modelové plynné směsi obsahující elementární rtuť a sublimát s detekcí zachycených specií rtuti technikou AMA-254.

**Klíčová slova:** rtuť, speciální analýza, prekoncentrace, zlatý amalgamátor, generování těkavých sloučenin

## **Abstract**

Generation efficiency of four mercury species, namely elemental mercury and hydrides of methyl-, ethyl- and phenylmercury from liquid samples was quantified. The species chemically generated were quantitatively trapped on a gold-coated amalgamator to be subsequently determined by AMA-254 technique. Three types of construction of volatile species generators were compared. Generation efficiency among the species was comparable, fluctuating around 60% in the conventional flow injection generator equipped with a gas liquid separator with forced outlet. Better results were reached for elemental mercury and methylmercury hydride in an automated batch generator system. Generation efficiency was higher than 90% for these two species and between 60 to 80% for ethyl- and phenylmercury hydrides, respectively.

Speciation analysis of elemental mercury and sublimate in gaseous samples was optimized. These two species dominate in flue gases produced during coal combustion or waste incineration. Combination of two sorbent tubes packed with alumina and gold-coated alumina enables selective and quantitative retention of both species. Sublimate is trapped on a column packed with alumina while elemental mercury is retained on gold-coated alumina. The capacity of both sorbents was investigated as well as the effect of sorbent temperature on trapping efficiency of mercury species was studied. The applicability of the proposed method was demonstrated employing a model mixture of elemental mercury and sublimate.

**Key words:** mercury, speciation analysis, preconcentration, gold amalgamator, generation of volatile compounds

# Obsah

1	Seznam zkratk	8
2	Úvod	9
3	Teoretická část	10
3.1	Rtuť	10
3.1.1	Toxicita rtuti	10
3.1.1.1	Elementární rtuť	11
3.1.1.2	Anorganické sloučeniny rtuti	11
3.1.1.3	Organické sloučeniny rtuti	12
3.1.2	Výskyt rtuti v životním prostředí	13
3.2	Speciální analýza rtuti	15
3.3	Atomová absorpční spektrometrie	16
3.3.1	Generování těkavých specií	17
3.3.1.1	Chemické generování těkavých specií	17
3.3.1.2	Elektrochemické generování těkavých specií	17
3.3.1.3	Fotochemické generování těkavých specií	18
3.3.2	Metody generování těkavých specií	18
3.3.2.1	Metody přímého přenosu	18
3.3.2.2	Prekoncentrační metody	20
3.3.3	Atomizace těkavých specií	20
3.3.3.1	Křemenný atomizátor	21
3.3.3.2	Grafitový atomizátor	21
3.3.3.3	Dielektrický bariérový výboj	22
3.3.3.4	Difúzní plamen	22
3.4	Stanovení množství rtuti	22
4	Experimentální část	24
4.1	Přístroje	24
4.2	Chemikálie	24
4.3	Použité aparatury	25

4.3.1	<b>Konvenční generátor těkavých sloučenin s dávkováním do proudu (FIA).....</b>	25
4.3.2	<b>Dávkové uspořádání .....</b>	27
4.3.3	<b>Automatizované dávkové uspořádání.....</b>	28
4.3.4	<b>Aparatura pro speciální analýzu elementární Hg a HgCl<sub>2</sub> v plynných vzorcích .....</b>	29
4.4	<b>Měření s detekcí AAS .....</b>	31
4.5	<b>Měření na spektrometru AMA-254.....</b>	32
4.6	<b>Konvence .....</b>	33
5	<b>Výsledky a diskuze .....</b>	35
5.1	<b>Speciální analýza Hg v kapalných vzorcích.....</b>	35
5.1.1	<b>Předběžné experimenty .....</b>	35
5.1.2	<b>Konvenční generátor těkavých specií s dávkováním do proudu.....</b>	36
5.1.3	<b>Dávkové uspořádání .....</b>	39
5.1.4	<b>Automatizované dávkové uspořádání.....</b>	42
5.1.5	<b>Srovnání jednotlivých konstrukcí generátorů .....</b>	43
5.2	<b>Speciální analýza elementární Hg a HgCl<sub>2</sub> v plynných vzorcích.....</b>	46
5.2.1	<b>Koncepce .....</b>	46
5.2.2	<b>Kapacita sorbentů .....</b>	47
5.2.3	<b>Závislost sorpce Hg specií na teplotě sorbentu .....</b>	50
5.2.4	<b>Modelový experiment .....</b>	53
6	<b>Závěr.....</b>	55
7	<b>Použitá literatura.....</b>	56

## 1 Seznam zkratek

<b>AAS</b>	atomová absorpční spektrometrie
<b>AMA-254</b>	jednouúčelový analyzátor stopových množství rtuti (z angl. Advanced Mercury Analyser)
<b>CV</b>	studené páry rtuti (z angl. cold vapour)
<b>DBD</b>	dielektrický bariérový výboj (z angl. dielectric barrier discharge)
<b>EtHg</b>	ethylrtuť
<b>FIT</b>	plamínek v křemenné trubici (z angl. flame in tube)
<b>iHg</b>	anorganická rtuť
<b>HG</b>	generování hydridů
<b>LDR</b>	lineární dynamický rozsah
<b>MeHg</b>	methylrtuť
<b>MMQTA</b>	multiatomizátor (z angl. multiple microflame quartz tube atomizer)
<b>PhHg</b>	fenylrtuť
<b>PTFE</b>	polytetrafluorethylen, teflon
<b>QTA</b>	vyhřívaný křemenný atomizátor (z angl. quartz tube atomizer)
<b>VSG</b>	generování těkavých specií (z angl. vapour species generation)



## 2 Úvod

Rtuť, jakožto toxický prvek, se v přírodě v malé míře vyskytuje běžně. Navíc je její množství uměle zvyšováno antropogenní činností. Jako polutant najedeme rtuť např. ve vodě či v ovzduší. Rtuť se zde nevyskytuje pouze v jedné formě, specii, ale hned v několika. Ty se mimo jiné liší svou toxicitou.

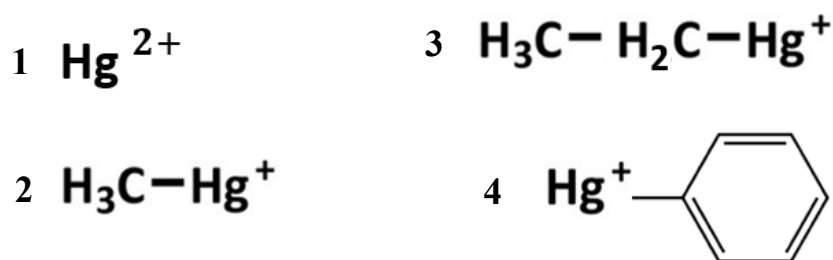
Tato diplomová práce se věnuje chemickému generování čtyř specií rtuti (anorganické rtuti, methylrtuti, ethylrtuti a fenylrtuti) z kapalných vzorků s jejich následnou detekcí v plynné fázi technikou atomové absorpční spektrometrie (AAS) s generováním těkavých sloučenin (VSG, z angl. vapour species generation) za účelem speciační analýzy rtuti. Konkrétně cílí na výběr vhodné konstrukce generátoru těkavých sloučenin a kvantifikaci účinnosti generování jednotlivých specií rtuti v různých uspořádáních aparatury.

Druhým cílem práce bylo testování vhodných sorbentů pro speciační analýzu elementární rtuti ( $\text{Hg}^0$ ) a sublimátu ( $\text{HgCl}_2$ ) v plynných vzorcích. Tyto dvě formy rtuti vznikají mimo jiné v různých poměrech ve spalovnách odpadů, elektrárnách a teplárnách. Jako vhodné sorbenty byly vybrány pozlacená alumina pro selektivní záchyt  $\text{Hg}^0$  a čistá alumina pro selektivní záchyt  $\text{HgCl}_2$ . Záměrem práce bylo též určit kapacitu obou sorbentů, dále optimální teplotu sorpce a ověřit použitelnost navrženého postupu v modelovém experimentu.

## 3 Teoretická část

### 3.1 Rtuť

Lidstvo zná rtuť a její sloučeniny velmi dlouho, např. lidé v Číně znali kovovou rtuť, ale i její nerost rumělkou (sulfid rtuťnatý, HgS), již 2000 let př. n. l.. Později, ve středověku, alchymisté a řemeslníci věděli, že se v kapalně rtuti rozpouští zlato za vzniku kapalného nebo houbovitého amalgámu. Rtuť tehdy sloužila jako pomocná látka při zlacení předmětů technikou zvanou zlacení v ohni, kdy se zlato objeví na předmětu v podobě filmu, jelikož se rtuť odpaří z amalgámu. <sup>1</sup> Rtuť v oxidačním stavu Hg<sup>0</sup> má stříbřitě kovovou barvu. Je jediným kovem, který je kapalný při pokojové teplotě (25 °C). <sup>2</sup> Mimo skupinu vzácných plynů je rtuť jediný prvek, který vytváří monoatomický plyn běžně označovaný jako studené páry (CV, z angl. cold vapour). <sup>3</sup> V prostředí se rtuť vyskytuje formálně v oxidačních stavech 0, I a II. <sup>2,4</sup> S oxidačním číslem I existuje pouze ve formě Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, s oxidačním číslem II se v roztoku chová jako slabá kyselina, kde vytváří stabilní komplexy s ligandy (OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CN<sup>-</sup>). <sup>2</sup> Rtuť tedy vytváří mnoho sloučenin, jež mají rozdílné fyzikální, chemické a i toxikologické vlastnosti. Všechny sloučeniny rtuti jsou toxické. Specie rtuti si můžeme z pohledu toxikologie rozdělit na elementární rtuť, anorganické sloučeniny a organické sloučeniny. <sup>4</sup> Vybrané anorganické i organické specie rtuti jsou na Obr. 1.



Obr. 1: Anorganické a organické specie rtuti. 1- oxidovaná anorganická rtuť, 2- methylrtuť, 3- ethylrtuť, 4- fenylrtuť.

#### 3.1.1 Toxicita rtuti

Jelikož je rtuť a její sloučeniny velice toxická nejenom pro člověka, ale i pro celý ekosystém, řadíme ji mezi nejsledovanější polutanty životního prostředí. <sup>3,5</sup> Do organismu se rtuť může dostat různými cestami. Do vodních organismů proniká rtuť

snadno celým povrchem těla. Suchozemští živočichové přijímají rtuť nejčastěji dýcháním a jako součást potravy. V potravním řetězci dochází ve spojitosti se rtutí k jevu označovanému jako biomagnifikace, což je kumulace rtuti v tělech vrcholných predátorů. Takže zatímco ve vodním ekosystému nejmenší množství rtuti najdeme u planktonu, nejvyšší množství naměříme v tělech ryb-predátorů. <sup>4,6</sup> Jednotlivé formy rtuti (elementární rtuť, anorganické a organické sloučeniny), ale i mocenství a chemická forma rozhodují o tom, jak se bude daná forma v organismu distribuovat a jaký bude její toxikologický efekt. Obecně jsou anorganické formy rtuti méně toxické než ty organické. <sup>5, 7-9</sup>

### **3.1.1.1 Elementární rtuť**

Inhalační expozice elementární rtutí patří k nejčastějším způsobům otrav, protože elementární rtuť je za pokojové teploty velmi těkavá, uvolňuje tzv. studené páry (CV). Ty se snadno vstřebávají plicemi (50 - 100 %) a prostupují do krevního řečiště. <sup>6</sup> Krví jsou potom transportovány do cílových orgánů, hlavně do mozku a ledvin, kde dochází díky snadnému průchodu přes většinu biomembrán k depozici. <sup>10</sup> Ve tkáních se elementární rtuť po oxidaci váže k selenu či k SH-skupinám. Bylo zjištěno, že zatímco biologický poločas rtuti v ostatních tkáních je přibližně 30-60 dnů, tak v mozku je to kvůli akumulaci až 20 let. <sup>11</sup> Pokud bychom pozřeli kapalnou elementární rtuť, tak její absorpce trávicí soustavou je menší než 1 %. Ve srovnání s ostatními speciemi je elementární rtuť nejméně toxická. <sup>4</sup> Jako u všech látek tak i zde ovlivňuje míra a délka expozice toxikologický účinek. Krátkodobé i dlouhodobé vystavení působení elementární rtuti způsobuje poškození nervové soustavy. U krátkodobé expozice se navíc setkáváme se vznikem nefrotického syndromu a dušností. Dlouhodobé expozice vedou k nevratnému poškození plic a ledvin. <sup>4, 11</sup>

### **3.1.1.2 Anorganické sloučeniny rtuti**

Anorganické sloučeniny rtuti jsou oproti organickým sloučeninám méně toxické, přičemž sloučeniny  $Hg^+$  (správně  $Hg_2^{2+}$ ) jsou méně škodlivé než sloučeniny  $Hg^{2+}$ , protože rtuťné sloučeniny jsou ve vodě a v kyselinách méně rozpustné než rtuťnaté sloučeniny. <sup>7, 12</sup> Rtuťnaté ionty se v organismu vstřebávají rychleji než ionty rtuťné. Právě dobře rozpustný sublimát ( $HgCl_2$ ) se stal oblíbeným nástrojem travičů. <sup>13</sup> Již 1-4 g ve vodě rozpustných solí  $Hg^{2+}$  mohou u dospělého člověka přivodit smrt. <sup>11, 14</sup>

Akutní toxicita se vyznačuje poškozením funkce ledvin, bolestmi břicha, dermatitidou a změnou barvy nehtů. Anorganicky vázaná rtuť se při dlouhodobé expozici kumuluje v mozku, ledvinách a játrech. U poškození ledvin dochází k proteinurii, jež se dá léčit chelatační terapií pomocí D-penicilaminu. Sloučeniny rtuti se používaly pro své antiseptické účinky např. při léčbě syfilidy. Ještě dnes se můžeme setkat s produkty (zubní výplně, krémy), které obsahují anorganické sloučeniny rtuti.<sup>11</sup> US EPA zařadila anorganickou rtuť do skupiny C- možné lidské karcinogeny.<sup>12</sup>

### 3.1.1.3 Organické sloučeniny rtuti

Nejvíce toxickými sloučeninami rtuti jsou právě ty organické.<sup>5</sup> Vysoce toxická je pro člověka methylovaná rtuť. Konkrétními zástupci jsou methylrtuť -  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , dimethylrtuť -  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  a methylhydrargyrumhydroxid -  $\text{CH}_3\text{HgOH}$ . Akutní i chronická expozice vysokým hladinám sloučenin methylrtuti výrazně poškozuje centrální nervový systém.<sup>12</sup> Intoxikace se projevuje podrážděností, třesem a zhoršením zraku a sluchu.<sup>5</sup>

Nejvýznamnějšími zástupci organických sloučenin rtuti jsou ty methylované.<sup>5</sup> Sloučeniny methylrtuti jsou dobře rozpustné ve vodě i v tucích.<sup>15</sup> Absorpce u methylrtuti v plicích a trávicí soustavě dosahuje téměř 100%.<sup>6, 10</sup> Zatímco u ryb se methylrtuť akumuluje ve svalové tkáni, tak u člověka dochází k jejímu kumulování nejčastěji do mozku a jater. Akumulace methylrtuti v mozku je umožněná tím, že může projít přes hemoencefalickou bariéru. Methylrtuť prochází také přes placentární bariéru mezi matkou a plodem- řadí se tudíž mezi embryotoxické látky.<sup>5</sup> Koncentrace rtuti v krvi novorozenců bývá až o 28 % vyšší než v těle matky.<sup>7</sup> Z důvodu biomagnifikace rtuti se těhotným ženám nedoporučuje konzumovat ryby z vrcholu potravního řetězce (žralok, tuňák), což by mohlo vést k poškození nervového systému plodu.<sup>16, 17</sup> Kumulace v těle člověka je navíc podpořena enterohepatálním oběhem, kdy se methylrtuť dostává z tenkého střeva zpět do krve a nedochází tak k jejímu vyloučení.<sup>5</sup> Působení methylrtuti se také vyznačuje několikaměsíční latentní dobou, která uplynula mezi expozicí a projevem účinků.<sup>5, 14</sup>

Další organickou alkylsloučeninou rtuti je ethylrtuť, jež má podobnou strukturu i vlastnosti jako methylrtuť.<sup>18</sup> Stejně jako methylrtuť prochází přes hemoencefalickou bariéru, ale oproti methylrtuti je její biologický poločas

kratší.<sup>19</sup> Ethylrtuť se tak v mozku transformuje na anorganickou rtuť  $\text{Hg}^{2+}$  mnohem rychleji než methylrtuť.<sup>20</sup> Vzniklá anorganická rtuť zde může zůstat až několik let.<sup>11</sup>

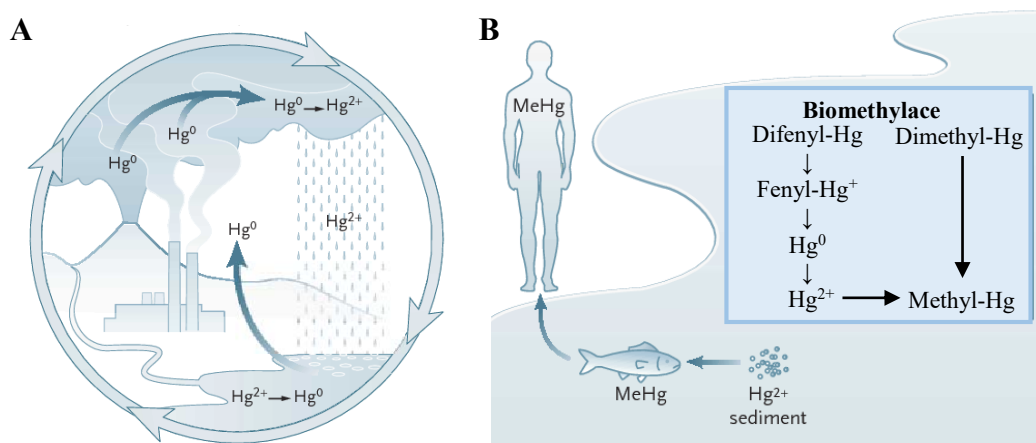
Mezi organické arylsloučeniny rtuti patří fenylrtuť, která se ve 20. století používala jako fungicid obilí určeného k setí.<sup>20</sup> Fenylrtuť je na rozdíl od alkylsloučenin rtuti méně odolná vůči biotransformacím. Po rozštěpení struktury dochází k uvolnění  $\text{Hg}^{2+}$ , jenž se může navázat na SH-skupiny.<sup>11, 21</sup> Fenylrtuť poškozují kůži, sliznice, plicní tkáň, trávicí ústrojí a ledviny.<sup>10</sup>

### 3.1.2 Výskyt rtuti v životním prostředí

Rtuť je globálním polutantem právě pro svou schopnost šířit se v atmosféře na velké vzdálenosti. Často se pak ukládá a působí v ekosystémech, kde je její koncentrace mnohem nižší.<sup>22,23</sup> Do životního prostředí se rtuť před příchodem člověka dostávala nejčastěji pomocí vulkanické činnosti. Také eroze hornin je důvodem, že rtuť nalezneme i v půdě. Obsah rtuti v půdách kolísá mezi 0,02 až 0,2 mg/kg a velmi závisí na mateřské hornině, ze které půdy vznikly.<sup>12, 24</sup> Volatilizace a větrná eroze způsobily, že se rtuť původně z podloží a půdy dostala do atmosféry.

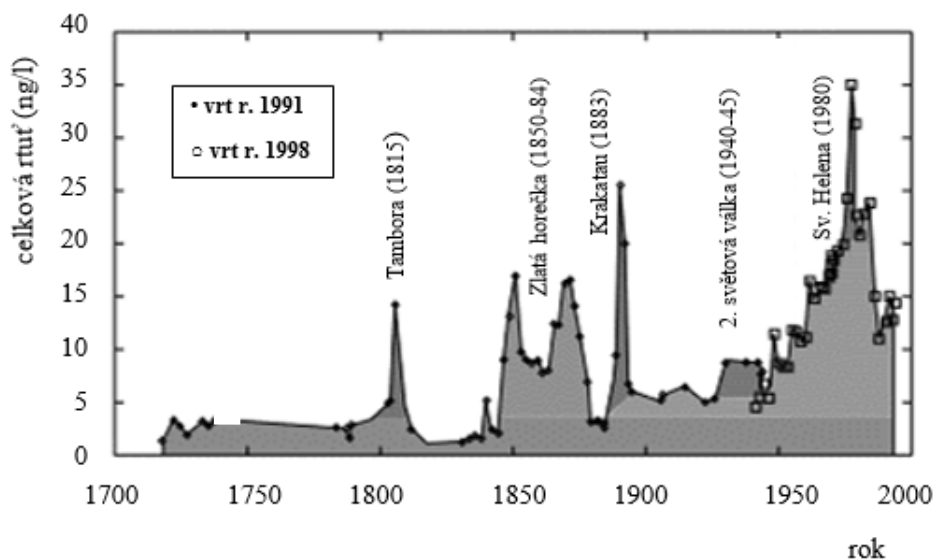
Cyklus rtuti začíná v atmosféře, kde jí je více než 95 % přítomno v elementární formě. Zde dochází nejčastěji k oxidaci elementární rtuti ozonem za vzniku oxidu rtuťnatého ( $\text{HgO}$ ) a k fotolýze jejích organických sloučenin. Oxidované formy se pak vodními srážkami dostávají na zem či do vody.<sup>4</sup> Zde může být sorbována na půdní částice nebo vytváří různé sloučeniny.<sup>25</sup> Ve sladkých vodách se nachází nejčastěji ve formě hydroxidu rtuťnatého ( $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ) a methylhydrargyrumhydroxidu ( $\text{CH}_3\text{HgOH}$ ). Ve slaných vodách se nachází nejvíce ve formě chloridu rtuťnatého ( $\text{HgCl}_2$ ) a methylhydrargyrumchloridu ( $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ).<sup>26</sup> Kovová rtuť a methylrtuť mají tendenci se usazovat v sedimentech dna moří, jezer a řek. Jejich mobilitu pak ovlivňuje typ sedimentů- hlavně velikost částic a fyzikálně-chemické parametry jako pH.<sup>12</sup> Protože se rtuť velmi dobře váže na organickou hmotu, je potenciálně nejproblematičtější methylace elementární rtuti či sulfidu rtuťnatého ( $\text{HgS}$ )- ať abiotická, nebo zapříčiněná mikroorganismy. Biologickou transformací metanogenními bakteriemi může následně vzniknout jedna z nejtoxičtějších a nejrozpustnějších sloučenin rtuti- methylrtuť, jež intoxikuje nejprve nejmenší organismy ve vodě a následně i celý potravní řetězec.<sup>7,27</sup> Mikroorganismy mohou způsobit ale i redukci  $\text{Hg}^{2+}$  na elementární rtuť, což způsobuje

volatilizaci rtuti zpět do atmosféry.<sup>28</sup> Na Obr. 2 je znázorněn koloběh a přeměna rtuti v životním prostředí.



Obr. 2: A- Koloběh rtuti v životním prostředí, B- Biomethylace rtuti a její transport do těla člověka. Převzato a upraveno z<sup>15</sup>.

Antropogenní činností, hlavně spalováním fosilních paliv, těžbou kovů, průmyslovou výrobou, ale i používáním sloučenin rtuti např. ve formě pesticidů a fungicidů, došlo k navýšení množství rtuti v ekosystémech 3-5 krát.<sup>25</sup> Fluktuační množství rtuti v atmosféře za posledních 270 let může být srovnáno s množstvím rtuti uloženým ve vrstvách ledovce, jak ukazuje Obr. 3.



Obr. 3: Graf znázorňující množství rtuti v atmosféře deponované v ledovci Upper Fremont Glacier za posledních 270 let v americkém Wyomingu. Převzato a upraveno z<sup>29</sup>.

Právě spalování fosilních paliv k výrobě energie má v současnosti největší podíl na antropogenních emisích. Odhaduje se, že se tím celosvětově uvolňuje až 810 t rtuti ročně. Aby došlo ke snížení emisí vznikajících spalováním fosilních paliv, je nutné zavádění nejlepších dostupných technologií do výrobního procesu. Takovými prostředky jsou odsiřovací zařízení, elektrostatické odlučovače a různé filtry, které mohou odstraňovat až 95 % emisí rtuti. Nejvíce se k výrobě elektrické energie používá uhlí. Koncentrace rtuti v něm je různá, v rámci ložiska se může lišit i o jeden řád, udává se od 0,01 do 1,5 g/t uhlí.<sup>30</sup> Před samotným spalováním je uhlí ještě čištěno za využití flotačních nádrží, cyklonů a hydrocyklonů, což sníží množství rtuti na 50-60 %, jež je zde vázána na síru. Při spalování uhlí se rtuť emituje ve třech formách – vázaná na částice, plynná elementární ( $\text{Hg}^0$ ) a oxidovaná plynná ( $\text{Hg}^{2+}$ ) ve formě oxidu ( $\text{HgO}$ ), hydroxidu ( $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ) či chloridu rtuťnatého, sublimátu ( $\text{HgCl}_2$ ).<sup>31</sup> Uvolňování rtuti z uhlí začíná při teplotě 200 °C. Při teplotě 350-400 °C se v kouřovodech oxiduje na  $\text{Hg}^{2+}$  nebo se může vázat na prachové částice. Emise rtuti vázané na prachové částice představují 60 %. Ty mohou být buď zachyceny elektrostatickými odlučovači a textilními filtry, nebo po rozpuštění ve vodě zfiltrvány desulfurizačními jednotkami.<sup>32</sup> Dle provedených studií jsou emise rtuti rozděleny přibližně takto: 1/2 připadá na popílek, 1/4 se dostane do atmosféry a 1/4 zachytí desulfurizační jednotky (z toho cca 2/3 jsou imobilizovány do sádrovce, 1/3 v kalech).<sup>33</sup> Spaliny vznikající během spalování uhlí obsahují velké množství převážně elementární rtuti v případě tepelných elektráren. V kouři ze spaloven komunálního odpadu bychom našli většinu rtuti v podobě sublimátu.<sup>34</sup>

### 3.2 Speciační analýza rtuti

Termínem specie označujeme formu nebo formy prvku, ve kterých se prvek ve vzorcích vyskytuje, tedy fyzikálně-chemický stav prvku. Součtem množství jednotlivých specií získáme celkovou koncentraci sledovaného prvku ve vzorku.<sup>8</sup> U rtuti se ke speciační analýze přistupuje z toho důvodu, jelikož jednotlivé specie mají rozdílnou toxicitu. Ve vzorcích se jednotlivé specie mohou během předúprav transformovat, což společně s nízkými koncentracemi ve zkoumaných materiálech zvyšuje náročnost stanovení.<sup>35</sup>

Ke speciální analýze se nejčastěji používá spojení separační techniky a spektrometrického detektoru. Separačními technikami používanými za tímto účelem jsou vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC, z angl. high-performance liquid chromatography), plynová chromatografie (GC, z angl. gas chromatography) a kapilární elektroforéza (CE, z angl. capillary electrophoresis). K detekci můžeme použít hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS, z angl. inductively coupled plasma mass spectrometry), atomovou absorpční (AAS) či atomovou fluorescenční spektrometrii (AFS).<sup>36</sup>

### 3.3 Atomová absorpční spektrometrie

AAS je spektrometrická analytická metoda založená na absorpci elektromagnetického záření volnými atomy analyzovaného prvku. Nejdéle a nejvíce používanými zdroji elektromagnetického záření v AAS jsou výbojky s dutou katodou. Výbojka je tvořena anodou z wolframu či niklu a dutou katodou. Ta je vyrobena přímo ze slitiny prvku, který chceme analyzovat. Katoda i anoda jsou uloženy v křemenné uzavřené trubici naplněné nejčastěji argonem nebo neonem. Vzácny plyn je ionizován doutnavým výbojem, ke kterému dochází po vložení napětí na elektrody. Vzniklé ionty vzácného plynu jsou přitahovány ke katodě, na jejímž povrchu dochází ke srážkám iontů s materiálem katody, jeho uvolňování do plynné fáze, vzniku volných a následně excitovaných atomů stanovovaného prvku. Při sestupu do základního stavu emitují excitované stavy atomů čárové spektrum, které je pro daný prvek charakteristické. V současné době můžeme analyzovat pomocí výbojek s dutou katodou více než 60 prvků. Před samotnou analýzou vzorku je nutné analyt nejprve atomizovat, což se odehrává v atomizátoru. Až potom je možné, aby došlo k absorpci záření volnými atomy prvku a byl detekován signál.<sup>37</sup>

Pomocí AAS je dnes možné stanovit většinu kovových prvků z periodické tabulky.<sup>38</sup> AAS má vysokou citlivost a specifčnost, protože absorbované záření volnými atomy prvku je pro ně charakteristické. AAS metody se proto používají pro stopovou prvkovou analýzu. Hlavní nevýhodou je použitelnost výbojky s dutou katodou pouze pro daný prvek.<sup>37</sup> Podle typu použitého atomizátoru rozlišujeme AAS s plamenovou atomizací (FAAS), s elektrotermickou atomizací (ETA-AAS) a generování tekavých sloučenin (VCG), kde se využívají nejčastěji křemenné vyhřívané atomizátory.

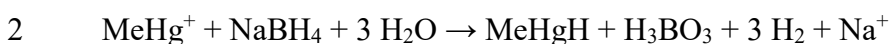
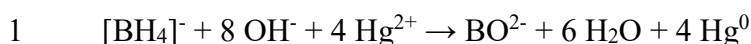


### 3.3.1 Generování těkavých specií

Generování těkavých specií (VSG, z angl. vapour species generation) spočívá v převedení analytu z kapalné fáze do plynné ve formě těkavé specie. Ta je dále vedena až do optické osy spektrometru, kde dojde k atomizaci.<sup>37</sup> Hlavní výhodou VSG je separace analytu od matrice, čímž se sníží riziko interferencí a také vysoká účinnost zavedení analytu do spektrometrického detektoru.<sup>39</sup> U rtuti byly jako těkavé specie popsány její studené páry (CV) a alkylované sloučeniny.<sup>40</sup> VSG dělíme dle způsobu, jak těkavé specie vznikají, na fotochemické, elektrochemické a chemické.

#### 3.3.1.1 Chemické generování těkavých specií

Nejvíce a nejdéle používaným přístupem ke generování těkavých specií je to chemické (CH-VSG). Spočívá na redukci analytu činidlem v kapalné fázi. Nejpoužívanějšími redukčními činidly pro CH-VSG jsou tetrahydridoboritan sodný ( $\text{NaBH}_4$ ) v prostředí minerální kyseliny (nejčastěji  $\text{HCl}$ ) a chlorid cínatý ( $\text{SnCl}_2$ ). Následně dojde ke vzniku těkavé specie a jejímu uvolnění do fáze plynné. Typickým uplatněním CH-VSG je generování hydridů (HG) a studených par rtuti.<sup>41</sup> Anorganická rtuť  $\text{Hg}^{2+}$  je redukována  $\text{NaBH}_4$  na elementární rtuť dle rovnice 1. Methylrtuť a ostatní organické specie rtuti, resp. jejich kationy, jsou převedeny na příslušný hydrid dle rovnice 2.<sup>42</sup>



Nevýhodou CH-VSG je používání drahého  $\text{NaBH}_4$ , jenž může být zdrojem kontaminace. Další komplikací pak představuje stabilita jeho vodných roztoků.<sup>43</sup>

#### 3.3.1.2 Elektrochemické generování těkavých specií

Při elektrochemickém generování těkavých specií (EC-VSG) dochází nejprve k redukci analytu procházejícím elektrickým proudem v roztoku minerální kyseliny a dále vzniku těkavé specie tvořící se na katodě. K EC-VSG se používá elektrochemická cela složená z katodového a anodového prostoru, které jsou často od sebe oddělené semipermeabilní membránou. Touto metodou je možné generovat také

studené páry rtuti. Výhodou oproti CH-VSG je eliminace roztoku  $\text{NaBH}_4$ , který je nestabilní a může být zdrojem kontaminace. Nevýhodou EC-VSG jsou změny vlastností povrchu katody v čase dané částečnou depozicí redukováného analytu na povrchu elektrody a adsorpcí plynných produktů. Tyto změny mohou ovlivňovat účinnost elektrochemického generování a tím i intenzitu signálu.<sup>44</sup>

### 3.3.1.3 Fotochemické generování těkavých specií

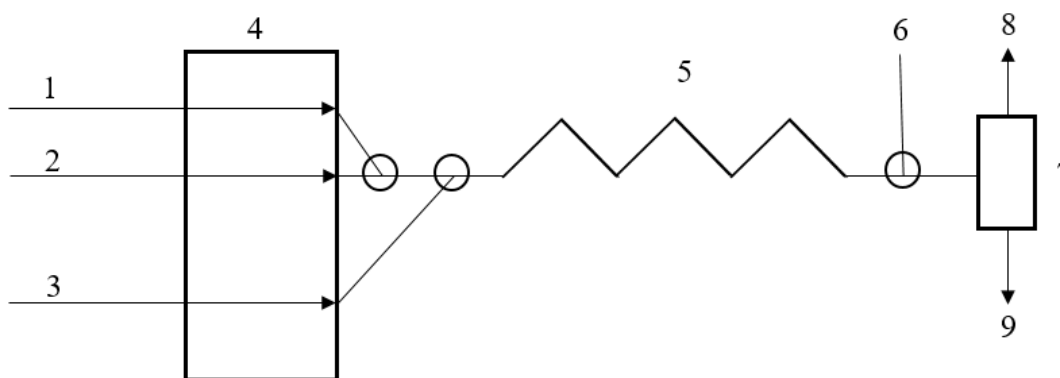
Fotochemické generování těkavých specií spočívá v redukcí analytu po působení UV záření v prostředí nízkomolekulárních organických kyselin. Takovými kyselinami jsou kyselina mravenčí, octová a propionová.<sup>45</sup> Pro fotochemické generování těkavých specií rtuti se mohou použít nízkomolekulární alkoholy, aldehydy a karboxylové kyseliny (např. methanol, formaldehyd a kyselina šťavelová).<sup>46</sup> Mechanismus reakce není znám, ale předpokládá se, že organická kyselina se po expozici UV záření rozpadá na volné radikály a elektrony, jež dále redukují analyt a vzniká tak těkavá specie.<sup>45</sup> Při fotochemickém generování se u hydridotvorných prvků jako fotokatalyzátor používá oxid titaničitý.<sup>47</sup> Výhodami fotochemického generování jsou vysoká účinnost generování těkavých specií prvků, jednoduchost systému a eliminace použití  $\text{NaBH}_4$ . Mezi nevýhody patří delší doba analýzy z důvodu působení UV záření a matriční interference.<sup>45</sup>

### 3.3.2 Metody generování těkavých specií

VSG si můžeme rozdělit na metody přímého přenosu, kdy je těkavá specie uvolněná z reakční směsi přímo vedena do atomizátoru, a metody s prekoncentrací, kdy dochází k záchytu a následnému uvolnění těkavé specií v části aparatury.<sup>48</sup>

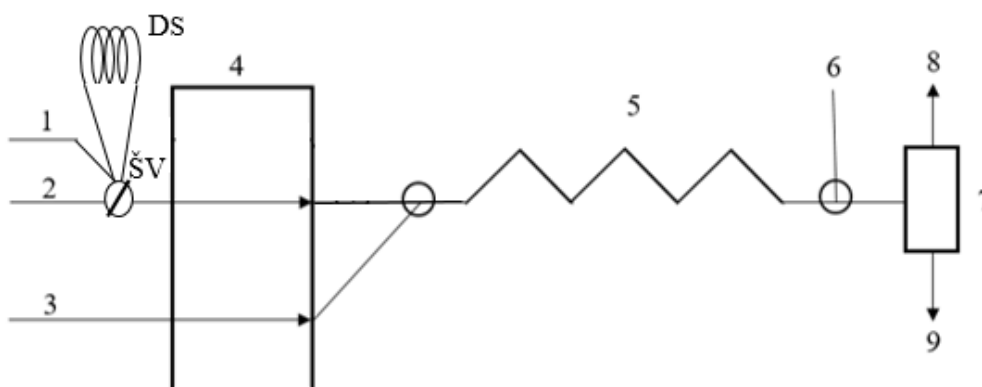
#### 3.3.2.1 Metody přímého přenosu

Při **kontinuálním generování** dochází nejprve k míchání vzorku s reakčním médiem, následně je ke směsi přimícháváno i redukční činidlo. K reakci směsi dochází v reakční cívce, za níž se do aparatury přidává nosný plyn, aby vhněl reakční směs a těkavé specií do separátoru fází. V něm dochází k oddělení plynné a kapalně fáze- plynná fáze pokračuje do atomizátoru, kapalná fáze je odčerpávána do odpadu.<sup>49</sup> Schéma kontinuálního generování je na Obr. 4.



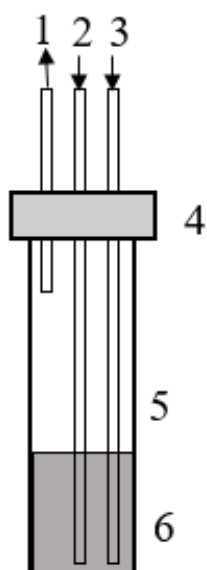
Obr. 4: **Schéma kontinuálního uspořádání VSG.** 1- vzorek, 2- reakční médium, 3- redukční činidlo, 4- peristaltická pumpa, 5- reakční cívka, 6- nosný plyn (argon), 7- separátor fází, 8- výstup k atomizátoru, 9- výstup odpadu.

Obdobou kontinuálního generování je **dávkování do proudu**. Rozdílné je akorát dávkování vzorku, jehož přesný objem je dávkován přes šesticestný ventil do proudu reakčního média. Vzniklá směs pokračuje dále do systému jako u kontinuálního generování.<sup>50</sup> Schéma dávkování do proudu je na Obr. 5.



Obr. 5: **Schéma dávkování do proudu pro VSG.** 1- vzorek, 2- reakční médium, 3- redukční činidlo, 4- peristaltická pumpa, 5- reakční cívka, 6- nosný plyn (argon), 7- separátor fází, 8- výstup k atomizátoru, 9- výstup odpadu, ŠV- šesticestný ventil, DS- dávkovací smyčka.

V **dávkovém uspořádání** je okyselený vzorek umístěn do nádoby, která plní funkci reaktoru a zároveň i separátoru fází. Redukční činidlo je ke vzorku přiváděno buď peristaltickou pumpou, nebo injekční stříkačkou. Vzniklá směs je probublávána nosným plynem (argonem).<sup>48</sup> Schéma dávkového generátoru je na Obr. 6.



Obr. 6: Schéma dávkového generátoru VSG. 1- odvod těkavých specií, 2- přívod nosného plynu, 3- přívod redukčního činidla, 4- víčko se třemi otvory, 5- reaktor, 6- okyselený vzorek.

### 3.3.2.2 Prekoncentrační metody

V prekoncentračních metodách dochází k zachycení a následné prekoncentraci vygenerovaných těkavých specií mezi generátorem a atomizátorem, někdy i přímo v atomizátoru. Po ukončení generování a prekoncentrace je zachycený analyt uvolněn. Příkladem použití je záchyt vymrazováním, kdy jsou vzniklé těkavé specie zachyceny v U-trubici ponořené do kapalného dusíku. Po vyjmutí U-trubice z kapalného dusíku dojde k uvolnění specií termální desorpce.<sup>51</sup>

### 3.3.3 Atomizace těkavých specií

K atomizaci, tedy k přeměně těkavých specií analytu na volné atomy, dochází v některém z atomizátorů. Nejčastěji používaným typem atomizátoru pro VSG-AAS je křemenný atomizátor (QTA, z angl. quartz tube atomizer).<sup>49</sup> Dalšími používanými atomizátory pro VSG-AAS jsou grafitový atomizátor, dielektrický bariérový výboj a difúzní plamen.

### 3.3.3.1 Křemenný atomizátor

QTA mají tvar písmene T a jsou vyrobeny z křemenného skla. Optické rameno je umístěno v ose atomového absorpčního spektrometru. Na něj kolmé je přívodní rameno, kterým jsou do atomizátoru přiváděny těkavé specie. Optické rameno je vyhříváno nejčastěji odporově píčkou. Dalšími typy QTA jsou multiatomizátor (MMQTA, z angl. multiple microflame quartz tube atomizer) a plamínek v křemenné trubici (FIT, z angl. flame in tube).<sup>52</sup>

QTA je nejčastějším používaným typem hydridového atomizátoru. Kromě odporové píčky může být atomizátor vyhříván ještě plamenem. Teplota vyhřívání se pohybuje většinou mezi 700-1100 °C. Vodík, vzniklý rozkladem NaBH<sub>4</sub>, a kyslík, jenž se do systému dostává v podstatě jako kontaminant, spolu v místě vyhřívání na pomezí optického a přívodního ramene reagují za vzniku oblaku vodíkových radikálů. Tyto radikály reagují s hydridem analytu za vzniku volných atomů analytu, jejichž vznik je pro stanovení klíčový. Nevýhodou tohoto atomizátoru je nedostatečný lineární dynamický rozsah (LDR) a větší vliv interferencí.<sup>52</sup>

MMQTA se od QTA liší tím, že jeho optické rameno je dvouplášťové. Navíc je vnitřní trubice děrovaná, což umožňuje do optické osy vhnět kyslík, díky čemuž dochází ke vzniku vodíkových radikálů v celé délce optického ramene a nejen na jednom místě jako u QTA. Volné atomy analytu tak mají zpravidla delší dobu života, neboť pravděpodobnost jejich zániku reakcemi se stěnou atomizátoru či jinou specií je menší v přítomnosti vodíkových radikálů. MMQTA se vyznačuje lepším LDR a menším vlivem interferencí.<sup>53</sup>

U atomizátoru typu FIT je do přívodního ramene kapilárou přiváděn proud kyslíku. Do nosného plynu se přidává vodík ve velkém množství pro podporu hoření. Vzniklý téměř neviditelný kyslíko-vodíkový plamínek hoří v jinak nevyhřívané trubici. K atomizaci hydridu dochází pouze v malé části optického ramene stejně jako u QTA.<sup>53</sup>

### 3.3.3.2 Grafitový atomizátor

Grafitový atomizátor (grafitová kyveta) je vyhříván elektrickým proudem na teplotu kolem 2500 °C.<sup>54</sup> Grafitové atomizátory se ve spojení s generováním těkavých specií používají téměř výhradně v režimu prekoncentrace, kdy je analyt

prekoncentrován přímo v tomto atomizátoru. Při *in-situ* prekoncentraci dochází k rozkladu a zachycení generovaných těkavých specií v grafitovém atomizátoru vyhřívaném na 200-600 °C. Po rychlém zahřátí atomizátoru na teplotu kolem 2500 °C dochází následně k atomizaci zachycené specie.<sup>52</sup>

### 3.3.3.3 Dielektrický bariérový výboj

Atomizátor typu dielektrického bariérového výboje (DBD, z angl. dielectric barrier discharge) je tvořen dvěma elektrodami oddělenými nejčastěji sklem. Vložením vysokého střídavého napětí vzniká mezi elektrodami plazma, v němž se atomizují těkavé specie.<sup>55</sup>

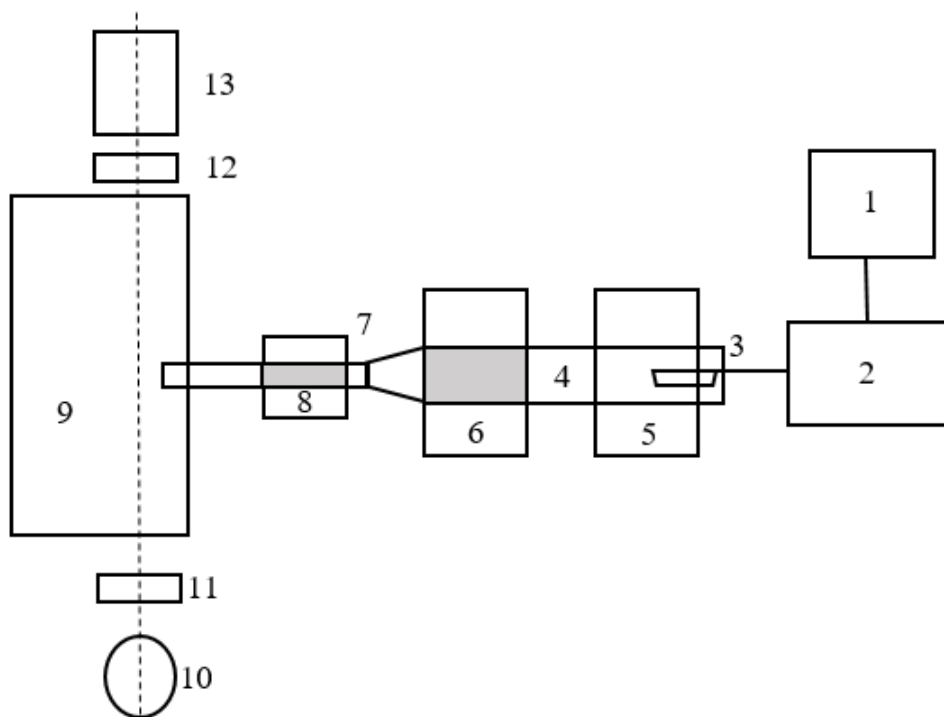
### 3.3.3.4 Difúzní plamen

Atomizátor typu difúzního plamene tvoří skleněná trubice, do níž je zaváděna těkavá specie společně s nosným plynem a vodíkem, který slouží jako palivo. Atomizace je zde stejně jako u QTA způsobena vodíkovými radikály. Ty vznikají hořením přiváděného vodíku a kyslíku z okolní atmosféry. Difúzní plamen se nejvíce používá pro atomizaci při generování těkavých specií u AFS.<sup>52</sup>

## 3.4 Stanovení množství rtuti

Ke stanovení množství rtuti se používá jednoúčelový analyzátor stopových množství rtuti AMA-254 (z angl. Advanced Mercury Analyzer). Číslo 254 udává nastavenou vlnovou délku přístroje (253, 65 nm). Tento analyzátor využívá termooxidačního rozkladu vzorku v proudu kyslíku. Po rozkladu vzorku dojde k amalgamaci uvolněné rtuti na tenké vrstvě kovu (Au) umístěné na keramickém nosiči a také k jejímu zakoncentrování. Následuje stanovení metodou AAS v křemenné absorpční kyvetě on-line. AMA-254 se používá k analýze pevných (do 0,3 g) a kapalných (do 0,5 ml) vzorků, které se před analýzou nemusí nijak rozkládat. Vzorek je vložen do spalovací lodičky a zaveden do spalovací trubice. Zde dojde k jeho vysušení a spálení v proudu kyslíku. Vzniklé produkty prochází přes katalyzátor a amalgamátor, kde je zachycena rtuť. Krátkodobým ohřevem je odtud rtuť uvolněna a dále vedena do delší měřicí kyvety a potom do kratší měřicí kyvety. Dynamický rozsah se udává v rozmezí od 0,05 do 600 ng Hg- právě kvůli systému dvou měřících kyvet

je lineární dynamický rozsah větší než bývá pro AAS typické.<sup>56</sup> Zjednodušené schéma analyzátoru AMA-254 je na Obr. 7.



Obr. 7: **Zjednodušené schéma analyzátoru AMA-254.** 1- regulátor průtoku kyslíku, 2- dávkovací zařízení, 3- dávkovací lodička, 4- spalovací trubice, 5- spalovací pec, 6- katalytická pec, 7- vypuzovací pec, 8- amalgamátor, 9- blok měřících kyvet, 10- rtuťová výbojka, 11- clonka, 12- interferenční filtr, 13- detektor.

## 4 Experimentální část

### 4.1 Přístroje

Atomový absorpční spektrometr AA-7000 (Shimadzu, Japonsko)

Jednoúčelový analyzátor stopových množství rtuti AMA-254 (Altec, ČR)

Dynacalibrator 150 (VICI Metronics Inc., USA)

Regulátory hmotnostního průtoku (Omega Engineering, USA)

Regulátor teploty REX-C100 (Syscon, USA)

Digitální teploměr s termočlánkem (senzor teploty typu K, Omega Engineering, USA)

Systém peristaltických pump pro dávkování do proudu FIAS 400 (Perkin Elmer, USA) řízený počítačem

Spínavý laboratorní zdroj stejnosměrného proudu (model EA-PS 3065-10 B, E-A, Elektro-Automatik GmbH, Německo)

### 4.2 Chemikálie

Standardní roztok rtuti o koncentraci 1000 mg/l-  $\text{Hg}^{2+}$  (Merck, Německo)

Chlorid methylrtuti-  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  (Riedel de Haën, Německo)

Chlorid ethylrtuti-  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{HgCl}$  (Supelco, USA)

Chlorid fenylrtuti-  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$  (Supelco, USA)

Sublimát, p.a. (Lach-Ner, ČR)

Tetrahydridoboritan sodný (Sigma-Aldrich, USA)

Hydroxid draselný, p.a. (Lach-Ner, ČR)

Kyselina chlorovodíková 37%, p.a. (Merck, Německo)

Argon 99,996 % (SIAD, ČR)

Kyslík medicínální (SIAD, ČR)

Deionizovaná voda ze zařízení ULTRAPUR,  $< 0,1 \mu\text{S/cm}$  (Watrex, USA)

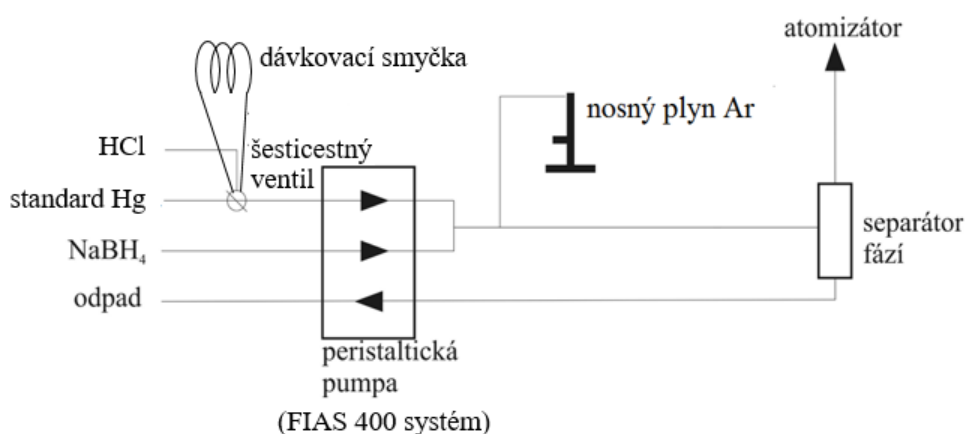


### 4.3 Použité aparatury

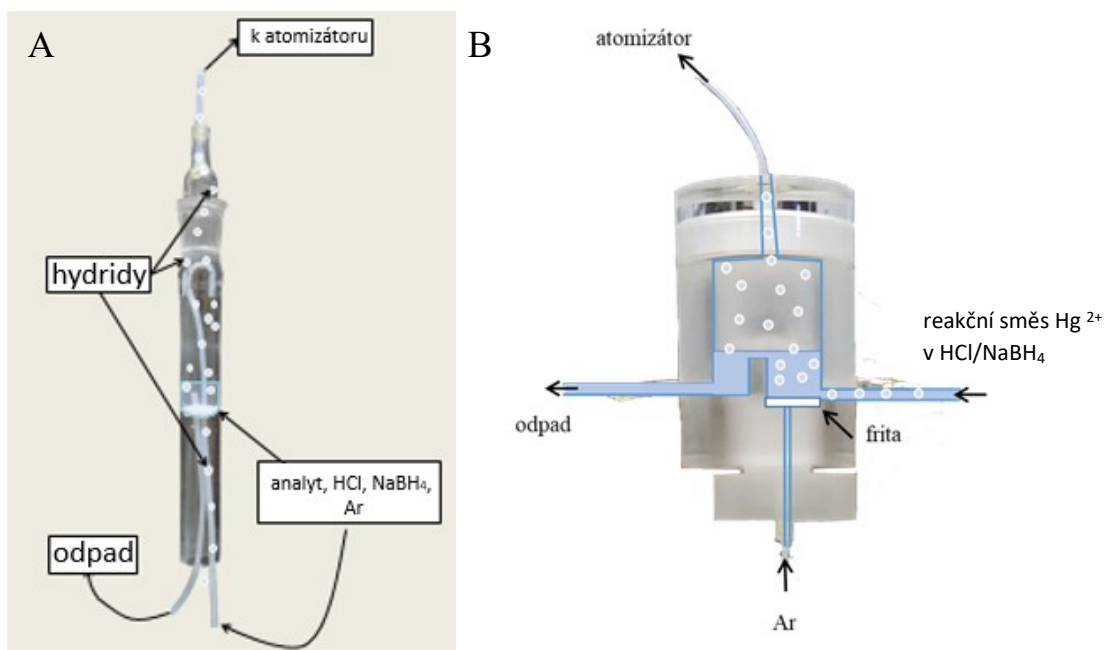
Pro chemické generování čtyř těkavých specií rtuti (iHg, MeHg, EtHg a PhHg) byly použity tři různá konstrukční uspořádání generátorů těkavých sloučenin a dva typy separátorů fází s nuceným odtahem. Ve všech studovaných uspořádáních byly určeny účinnosti generování specií Hg. Jednalo se o 1) konvenční generátor těkavých sloučenin pracující v režimu dávkování do proudu (FIA), 2) dávkové uspořádání generátoru (batch) a 3) automatizované dávkové uspořádání (semibatch). Všechna uspořádání jsou detailněji popsána v kapitolách 4.3.1 až 4.3.3.

#### 4.3.1 Konvenční generátor těkavých sloučenin s dávkováním do proudu (FIA)

Konvenční generátor těkavých sloučenin s dávkováním do proudu představuje klasické, nejjednodušší a v praxi nejpoužívanější uspořádání generátoru těkavých sloučenin. Schéma tohoto uspořádání je na Obr. 8. V tomto uspořádání generátoru byly testovány a porovnány dvě konstrukce separátoru fází (GLS, z angl. gas-liquid separator), vždy se jednalo o GLS s nuceným odtahem. Oba generátory jsou znázorněny na Obr. 9. Jednalo se o konvenční GLS (Obr. 9A) a GLS s fritou (Obr. 9B).



Obr. 8: Schéma konvenčního generátoru těkavých specií s dávkováním do proudu. Převzato a upraveno z <sup>56</sup>.



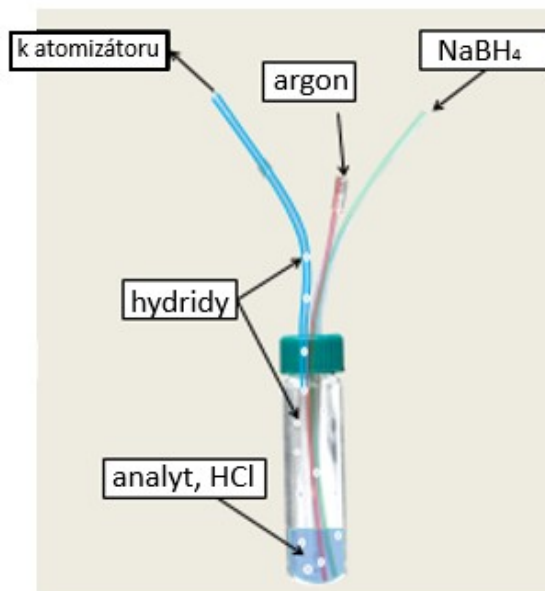
Obr. 9: Schémata dvou typů uspořádání separátorů fází. A- konvenční separátor fází, B- separátor fází s fritou. Převzato a upraveno z <sup>57</sup>.

V konvenčním generátoru bylo vždy přes automatický dávkovací ventil systému FIAS 400 nadávkováno 0,5 ml standardu příslušné specíe Hg v prostředí HCl. Tento objem byl nadávkován do nosného proudu, kterým byla HCl čerpaná rychlostí 4,0 ml/min. Redukční činidlo ( $\text{NaBH}_4$ ) bylo přiváděno rychlostí 1,7 ml/min. Reakční směs byla vedena do separátoru fází, kde došlo k oddělení těkavých specií Hg z kapalně do plynné fáze. Těkavé specíe byly následně vedeny do atomizátoru teflonovou (PFTE) hadičkou o vnitřním průměru 1 mm. Kapalná fáze ze dna separátoru byla čerpána do odpadu rychlostí 9 ml/min. Čerpací hadičky byly z materiálu Tygon a čerpání všech reagentů bylo řízeno jednotkou FIAS 400 kontrolovanou počítačem.

Konvenční separátor fází s nuceným odtahem, znázorněn na Obr. 9A, byl vyroben ze skla a jeho vnitřní objem činil asi 5 ml. Separátor fází s fritou představuje obdobu konvenčního separátoru fází, jen zde je reakční směs probublávána zespodu skrz fritu nosným plynem, což by mělo zlepšovat účinnost uvolnění generované těkavé sloučeniny do plynné fáze. Frita je propustná pouze pro plyny, pro kapaliny propustná není. Tento GLS byl vyrobený z plexiskla a jeho vnitřní objem činil také asi 5 ml.

### 4.3.2 Dávkové uspořádání

Dávkové uspořádání (v angl. batch) představuje z hlediska pracnosti nejnáročnější provedení. Schéma generátoru těkavých sloučenin v dávkovém uspořádání je na Obr. 10. Reakční nádobka generátoru slouží zároveň i jako separátor fází.



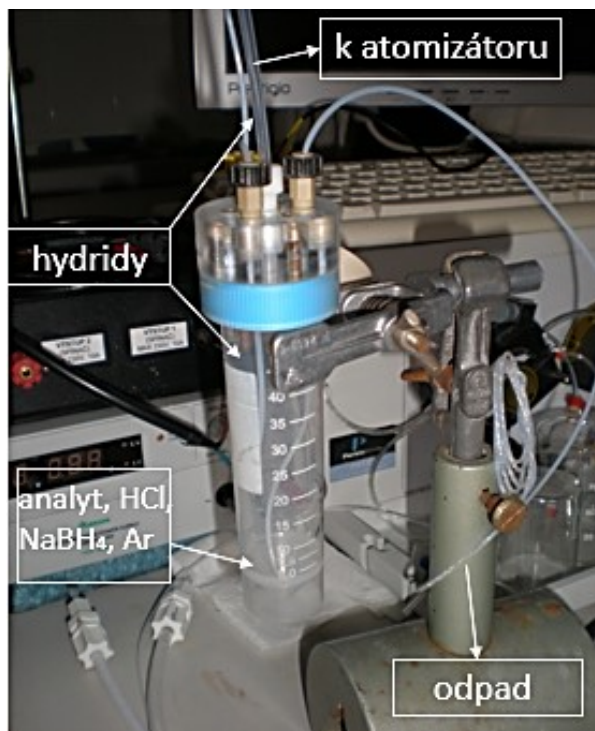
Obr. 10: Schéma dávkového uspořádání generátoru těkavých sloučenin. Převzato a upraveno z <sup>57</sup>.

Separátor fází byl zhotoven ze skleněné vialky s vnitřním objemem asi 7 ml (Supelco, USA) s plastovým víčkem- se šroubením a s teflonovým septem. Víčko bylo v laboratoři upraveno tak, že do něj i do septa byly vyvrtány 3 otvory o průměru 1,5 mm tvořící vrcholy rovnostranného trojúhelníka, skrz které byly protaženy a utěsněny tři PTFE hadičky o vnitřním průměru 1 mm přivádějící nosný plyn, roztok NaBH<sub>4</sub> a odvádějící plynnou fázi do atomizátoru (Obr. 10). Do vialky bylo vždy před měřením odpipetováno 0,5 ml standardu příslušné specíe Hg v prostředí HCl a byla uzavřena šroubovacím víčkem. Hadičky pro přívod NaBH<sub>4</sub> a nosného plynu měly ústí až pod hladinou odpipetovaného roztoku, aby NaBH<sub>4</sub> neulpíval na stěnách vialky a argon probublával celou kapalnou směs. Třetí hadička ústila pod víčkem tak, aby nemohlo dojít k nasátí kapalné fáze a docházelo pouze k odvodu těkavých specií v proudu nosného plynu do atomizátoru. Redukční činidlo bylo přidáno peristaltickou pumpou systému FIAS 400 až po uzavření vialky. Rychlost čerpání roztoku NaBH<sub>4</sub> byla na peristaltické pumpě nastavena na 1,68 ml/min. Množství přidaného NaBH<sub>4</sub> bylo

kontrolováno v čase, po který běžela peristaltická pumpa. Po analýze musela být reakční směs vylita a vialka vypláchnuta deionizovanou vodou a vysušena.

### 4.3.3 Automatizované dávkové uspořádání

Toto uspořádání představuje přechod mezi dávkovým uspořádáním generátoru a konvenčním generátorem těkavých sloučenin s dávkováním do proudu. Jeho uspořádání je znázorněno na Obr. 11.



Obr. 11: Schéma automatizovaného dávkového uspořádání.

Jako separátor fází byla použita 50ml polypropylenová centrifugační zkumavka (Obr. 11). Šroubovací víčko bylo opět provrtáno třemi otvory. Jedním otvorem byla pomocí systému FIAS 400 přiváděna směs standardu specií Hg v prostředí kyseliny chlorovodíkové či slepého pokusu, NaBH<sub>4</sub>, jako redukčního činidla, spolu s argonem, jako nosným plynem. Hadičkou ve druhém otvoru byla vedena plynná fáze do atomizátoru a třetím otvorem procházela hadička odvádějící ze dna zkumavky kapalnou fázi do odpadu. Reakční směs byla do separátoru fází přiváděna automaticky, s pomocí jednotky FIAS 400, analogicky jako v případě konvenčního generátoru s dávkováním do proudu (kapitola 4.3.1). Kapalná fáze však nebyla do odpadu

odtahována ihned, ale až po prodlevě o délce 3 min tak, aby případně mohlo dojít k doreagování reakční směsi a kvantitativnímu uvolnění těkavé specíe Hg.

#### **4.3.4 Aparatura pro speciální analýzu elementární Hg a HgCl<sub>2</sub> v plynných vzorcích**

Pro speciální analýzu elementární rtuti a sublimátu v plynných vzorcích byl zvolen off-line postup, ve kterém byly tyto dvě specíe z plynné fáze selektivně zachyceny na vhodných sorbentech. Pro elementární rtuť se jednalo o komerčně dostupný amalgamátor vyráběný firmou Altec. Amalgamátor se skládá z pozlaceného sorbentu, aluminy (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), jímž je naplněna skleněná trubička o délce cca 75 mm, vnitřním průměru 2 mm a vnějším průměru 4 mm. Samotný sorbent (cca 100 mg) je uvnitř z obou stran upevněn křemennou vatou a skleněná trubička amalgamátoru je na straně výstupu plynné fáze zúžená. Fotografie pozlaceného amalgamátoru je na Obr. 13. Množství zakotveného zlata na sorbentu je dle informací výrobce cca 10 % hmotnostních, tj. asi 10 mg. Pro sublimát byla jako sorbent zvolena alumina, jež byla získána od firmy Altec. Jedná se o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o průměrné zrnitosti 150 μm, který je při výrobě amalgamátorů následně pozlacen. Zde byl použit sorbent nepozlacený. Asi 100 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jako sorbentu bylo nasypáno do stejné skleněné trubičky, která je používána při přípravě amalgamátorů a sorbent byl zatěsněn malým množstvím křemenné vaty.

Zdrojem elementární rtuti (Hg<sup>0</sup>) byl konvenční generátor těkavých sloučenin ve spojení s konvenčním separátorem fází popsáný v kapitole 4.3.1 a na Obr. 8. Pro generování elementární rtuti byl použit standardní roztok Hg<sup>2+</sup>, jež byl redukován pomocí NaBH<sub>4</sub> za stejných experimentálních podmínek, jež jsou uvedeny v kapitole 4.3.1. Pro kontrolované uvolnění sublimátu do plynné fáze byla použita termostatovaná komora Dynacalibrator 150 (VICI Metronics Inc., USA). Do ní byla vložena keramická lodička se 150 mg HgCl<sub>2</sub> potažená PTFE páskou, aby nedošlo k rozsypaní či rozfoukání proudem nosného plynu. Následně byla nastavena teplota komory na 50 °C (přesnost nastavení teploty uváděná výrobcem činí ± 0,01 °C). Průtok Ar skrz termostatovanou kolonu byl řízen regulátorem hmotnostního průtoku a činil 100 ml/min.

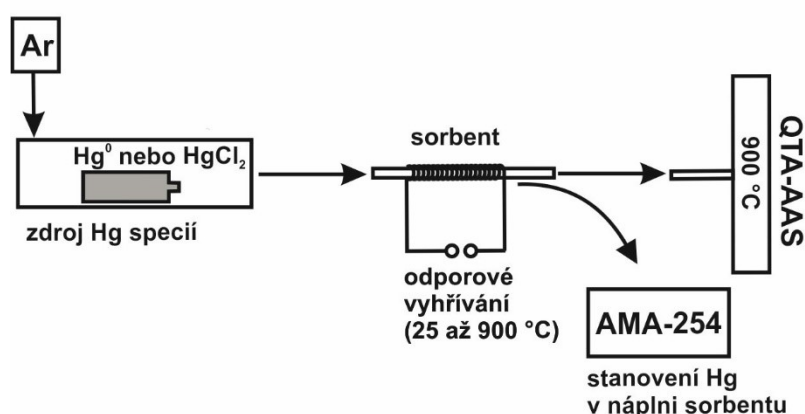
V předběžných experimentech bylo zjištěno, že  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jako sorbent kvantitativně zachytává sublimát, zatímco elementární rtuť se na něm téměř nezachycuje. Amalgamátor zachycuje při laboratorní teplotě obě specie, tj. elementární rtuť i sublimát, kvantitativně. Ke speciální analýze v plynné fázi lze použít dvojici sorpčních trubiček zapojených v pořadí 1) sorbent s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 2) amalgamátor. V tomto případě dojde na prvním sorbentu k selektivnímu a kvantitativnímu zachycení sublimátu, zatímco elementární rtuť je zachycena kvantitativně až na amalgamátoru jako sorbentu. Obsah rtuti zachycené na sorbentech může být stanoven následně (off-line), v této práci bylo využito jednoúčelového atomového absorpčního spektrometru AMA-254 detailně popsaného v kapitole 4.5. Tyto poznatky byly získány v pilotních experimentech před vlastním řešením tohoto diplomového projektu.<sup>58</sup>

V rámci této diplomové práce byla zjišťována maximální kapacita obou sorbentů pro jednotlivé specie a dále také vliv teploty sorbentu na účinnost záchytu specií rtuti. Experimentální uspořádání je schematicky znázorněno na Obr. 12.

Při zjišťování kapacity sorbentu pro příslušnou specii Hg byly trubičky se sorbenty připojeny ke zdroji Hg specií a také k AAS detektoru, kde bylo ověřováno, že nedochází k průniku specií přes sorbent do atomizátoru. Zároveň bylo v sérii experimentů ověřováno, že množství rtuti zachycené na sorbentu koreluje lineárně s dobou expozice. Množství rtuti zachycené na sorbentech bylo stanovováno technikou AMA-254 (viz kapitola 4.5). Experimenty zaměřené na stanovení kapacity sorbentů jsou podrobně diskutovány v kapitole 5.2.2.

Vliv teploty sorbentu na sorpci specií Hg byl studován ve stejném zapojení (Obr. 12), avšak pro tyto účely byla trubička se sorbentem vložena do spirálky z odporového drátu připojené k laboratornímu zdroji stejnosměrného proudu. Dle hodnoty vloženého napětí a proudu bylo možné měnit teplotu sorbentu v intervalu 25 až 900 °C. Specie rtuti byly kontinuálně vedeny přes trubičku se sorbentem, jejíž teplota se postupně v pravidelných intervalech zvyšovala. Zároveň byl monitorován signál rtuti pomocí AAS. Výsledky jsou detailně popsány v kapitole 5.2.3. Experimenty zaměřené na stanovení kapacity sorbentů a studie vlivu teploty byly provedeny tak, že byla generována vždy pouze jedna specie rtuti a ta exponována na jednu trubičku naplněnou příslušným sorbentem.

V poslední sérii experimentů byla testována praktická použitelnost navrženého postupu v modelovém experimentu. Byly zapojeny za sebe první trubička s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  náplní a druhá trubička s náplní amalgamátoru. Takovéto dvojice byly exponovány ve čtyřech sériích experimentů. V první sérii byly trubičky vystaveny jen elementární Hg, ve druhé sérii jen sublimátu, ve třetí sérii postupně sublimátu a elementární rtuti, zatímco ve čtvrté sérii bylo pořadí expozice obrácené, tj. nejprve prošla přes dvojici sorbentů elementární Hg a poté sublimát. Všechny experimenty byly prováděny ve dvojicích a jejich výsledky jsou diskutovány v kapitole 5.2.4.



Obr. 12: Schéma speciální analýzy elementární rtuti a sublimátu v plynných vzorcích. Převzato a upraveno z <sup>58</sup>.

#### 4.4 Měření s detekcí AAS

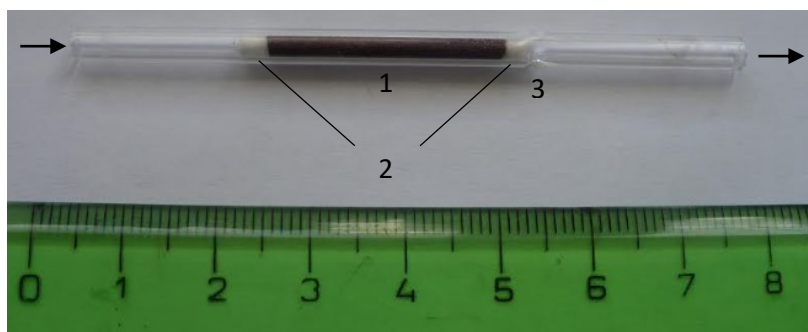
Měření s AAS detekcí sloužilo k pravidelnému ověření citlivosti a správné funkčnosti testovaných generátorů těkavých sloučenin. Pomocí AAS detekce byly také optimalizovány základní parametry při generování iHg, MeHg, EtHg a PhHg v dávkovém a automatizovaném dávkovém uspořádání, stejně jako pro uspořádání s GLS s fritou. V případě konvenčního generátoru těkavých sloučenin ve spojení s konvenčním GLS byly optimální podmínky generování všech čtyř specií rtuti nalezeny v rámci řešení jiného diplomového projektu. <sup>59</sup> V případě speciální analýzy elementární rtuti a sublimátu v plynných vzorcích sloužily experimenty s AAS detekcí ke stanovení maximální kapacity sorbentů pro elementární rtuť a sublimát a také ke zjištění vlivu teploty sorbentu na záchyt těchto dvou specií.

K atomizaci těkavých specií byl zvolen externě vyhříváný křemenný atomizátor (QTA). Délka optického ramene byla 160 mm, vnější průměr byl 14 mm a vnitřní pak

7 mm. Těkavé specie rtuti unášené argonem byly do atomizátoru přiváděny vstupním ramenem o délce 90 mm a vnitřním průměru 2 mm. K ohřevu QTA byla použita odporová pícka se zpětnou vazbou zkonstruovaná v laboratoři. Teplota byla nastavena pomocí regulátoru teploty REX-C100 (Syscon) se zpětnou vazbou a termočláňkovým senzorem teploty typu K (Omega Engineering). Detektorem byl atomový absorpční spektrometr AA-7000 (Shimadzu) kontrolovaný pomocí software WizAArd (Shimadzu). Zdrojem záření byla Hg výbojka s dutou katodou. Měření byla prováděna na vlnové délce 253,7 nm s použitím šířky štěrbinu 0,7 nm. Napájecí proud lampy byl 4 mA a měření byla prováděna bez použití korekce pozadí. Naměřené signály byly vyhodnocovány v programu LabSolutions (Shimadzu), kde byla integrována plocha signálu a odečítána jeho výška. Výsledky jsou dále uváděny jako průměr  $\pm$  směrodatná odchylka. V grafech je uveden bod odpovídající průměru s chybovými úsečkami, které vyjadřují směrodatnou odchylku.

#### 4.5 Měření na spektrometru AMA-254

K zachycení vygenerovaných těkavých specií rtuti z kapalných standardů byly používány pozlacené amalgamátoary, jako je ten na Obr. 13, vyráběné firmou Altec, které byly připojeny za výstup ze separátoru fází testované aparatury (kapitoly 4.3.1 a 4.3.3).



Obr. 13: **Amalgamátor.** 1- pozlacený sorbent, 2- křemenná vata, 3- zúžení trubičky. Šipky znázorňují směr průtoku argonu s těkavými speciemi rtuti- zleva jsou přiváděny těkavé specie s Ar, vpravo odchází pouze Ar.

Amalgamátoary byly před použitím čištěny při teplotě 700 °C v kyslíkové atmosféře za účelem snížení pozad'ové hodnoty Hg adsorbované na amalgamátoru z výroby či během skladování v laboratoři. Vhodnost čištění amalgamátoary tímto postupem je diskutována ve výsledkové části v kapitole 5.1.1.



Amalgamátor se zasunul do spirálky z odporového kanthalového drátu (o délce cca 3 cm, měrném odporu drátu 4,17  $\Omega$ /m a průměru drátu 0,65 mm), která zakrývala celou náplň amalgamátoru včetně křemenné vaty na obou koncích. Na přívodní stranu amalgamátoru byla nasezena hadička s přívodem kyslíku z tlakové láhve o průtoku 100 ml/min  $O_2$ . Výstupní zúžená strana amalgamátoru zůstala volná. Na spirálku z odporového drátu bylo vloženo stejnosměrné napětí ze zdroje (10 V), čemuž odpovídala hodnota proudu 4,5 A. Asi po 60 s vyhřívání bylo dosaženo rovnovážné teploty přibližně 700 °C. Amalgamátor byl takto vyhříván po dobu 3 minut. Poté bylo vyhřívání vypnuto, amalgamátor byl ochlazen na laboratorní teplotu, odpojen přívod kyslíku a mohl být použit k měření.

Ke kvantifikaci zachyceného množství rtuti, potažmo k určení účinnosti generování jednotlivých specií Hg z kapalných standardů sloužil jednoúčelový atomový absorpční spektrometr AMA-254. Obsah amalgamátoru byl kvantitativně vysypán na niklovou lodičku a vložen do automatického podavače pevných vzorků (ASS 254).

Stejný přístroj a postup byly použity také pro stanovení zachycené rtuti na sorbentech používaných pro speciální analýzu elementární rtuti a sublimátu v plynných vzorcích, jak bylo detailně popsáno v kapitole 4.3.4. Sorbenty po expozici ( $Al_2O_3$  či náplň amalgamátoru, tj. pozlacená alumina) byly opět vysypány na niklovou lodičku a vloženy do automatického podavače pevných vzorků. Pro měření všech pevných vzorků byla zvolena doba sušení 10 s, rozkladu 200 s a čekání 45 s.

Kalibrační křivka přístroje byla pravidelně ověřována s použitím kapalného standardu  $Hg^{2+}$  o koncentraci 100 ng/ml stabilizovaného přídavkem  $HNO_3$  a  $K_2Cr_2O_7$ . Každodenně byly proměřovány i připravené pracovní standardy specií Hg pro kontrolu jejich nominální koncentrace. Pro měření kapalných standardů byla zvolena doba sušení 60 s, doba rozkladu 120 s a doba čekání 45 s. Spektrometr AMA-254 byl řízen a naměřené signály byly vyhodnocovány ze své výšky s použitím programu AMA-254, verze 5.0.3 (Altec).

## 4.6 Konvence

Pro větší přehlednost je v této práci použito schematické označování generovaných těkavých sloučenin, které přesně nevystihuje jejich strukturu, následovně: elementární rtuť ( $Hg^0$ ) vznikající redukcí  $Hg^{2+}$  iontů je označena jako **iHg**, hydrid methylrtuti ( $CH_3HgH$ ) vznikající redukcí  $CH_3Hg^+$  jako **MeHg**, hydrid ethylrtuti

(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>HgH) vznikající redukcí CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Hg<sup>+</sup> jako **EtHg** a hydrid fenylrtuti (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>HgH) vznikající redukcí C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Hg<sup>+</sup> jako **PhHg**.

## 5 Výsledky a diskuze

### 5.1 Speciační analýza Hg v kapalných vzorcích

Cílem první části práce bylo kvantifikovat účinnost generování 4 specií (iHg, MeHg, EtHg a PhHg) v uspořádáních generátorů těkavých specií popsanych v kapitolách 4.3.1 až 4.3.3. Účinnost generování byla vypočtena z podílu vygenerovaného množství rtuti a celkového množství rtuti prošlého generátorem. Vygenerované množství rtuti bylo kvantifikováno zachycením těkavých specií rtuti na amalgamátoru (viz kapitoly 4.3.4 a 4.5) a následným stanovením technikou AMA-254. Množství rtuti prošlé aparaturou lze vypočítat při znalosti dávkovaného objemu (dávkovací smyčky) a koncentrace dané specie Hg v použitém standardu.

#### 5.1.1 Předběžné experimenty

Před samotným exponováním byly dodané amalgamátoary čištěny postupem popsáným v kapitole 4.5. Bylo zjištěno, že dodané amalgamátoary bez vyčištění obsahují absolutně  $0,77 \pm 0,13$  ng rtuti ( $n = 5$ ). Vyčištěné amalgamátoary obsahovaly  $0,19 \pm 0,11$  ng rtuti ( $n = 5$ ), což je přibližně čtvrtina původního množství rtuti. Všechny amalgamátoary byly před použitím čištěny jednak, aby bylo dosaženo co nejnižší hodnoty slepého pokusu a také proto, aby byla eliminována situace, kdy by k měření byl použit některý z amalgamátorů kontaminovaný z výroby řádově větším množstvím rtuti. V prováděných experimentech byla absolutní měřená množství Hg v řádu desítek a ve druhé části práce až stovek ng Hg. Proto lze množství nižší než 0,2 ng rtuti nalezené ve slepém stanovení považovat za zanedbatelné.

Amalgamátoary by mohly být čištěny také přímo v přístroji AMA-254, po drobné konstrukční úpravě našeče pro externí (kovové) amalgamátoary, což bylo prakticky vyzkoušeno. Čištění v topné spirále postupem popsáným v kapitole 4.5 je však rychlejší, proto bylo v této práci používáno.

V dalším experimentu byla testována stabilita zachycené rtuti na amalgamátoru. K experimentu bylo využito generování elementární rtuti ( $Hg^0$ ) s využitím standardu  $Hg^{2+}$  o koncentraci 109 ng/ml, jenž byl redukován  $NaBH_4$  v konvenčním generátoru s dávkováním do proudu. Bylo exponováno celkem 10 amalgamátorů, z nichž 5 bylo ihned proměřeno na spektrometru AMA-254, zatímco zbylých pět bylo uloženo

v laboratoři a změřeno až po 5 dnech skladování. Z provedených experimentů vyplývá, že stabilita zachycené rtuti na amalgamátoru je velmi dobrá, jelikož se ztráta pohybuje pouze okolo 5 %. Toho se využívá také v případě vzorkování Hg v terénu, kde se používají tzv. externí amalgamátoary s kovovým pouzdem. Jelikož v této práci byly použity skleněné amalgamátoary, byla pro jistotu stabilita zachycené Hg testována, i když bylo předpokládáno, že bude rovněž vyhovující. Kromě tohoto experimentu byly amalgamátoary exponované specií rtuti proměřovány na spektrometru AMA-254 v den, kdy byly naexponovány.

V této práci byly amalgamátoary používány jednorázově, tj. náplň z exponovaného amalgamátoru byla vysypána na lodičku přístroje a změřena. Tento přístup je nejjednodušší, do budoucna by bylo možné amalgamátoary v přístroji AMA-254 měřit i bez vysypání či vysypanou náplň znovu plnit trubičky amalgamátorů. Zmiňované postupy jsou pracnější, ale finančně výhodnější. Použitá náplň amalgamátorů byla po změření shromažďována a bude využita v dalších experimentech či vrácena výrobci k recyklaci.

### 5.1.2 Konvenční generátor těkavých specií s dávkováním do proudu

Pro konvenční generátor těkavých sloučenin s dávkováním do proudu (viz kapitola 4.3.1) byly podmínky generování, tj. koncentrace HCl a redukčního činidla i průtok nosného plynu (Ar), pro jednotlivé specie Hg optimalizovány v diplomové práci M. Migašové.<sup>59</sup> Optimální podmínky včetně atomizační teploty jsou shrnuty v Tab. 1.

Tab. 1: Shrnutí optimálních podmínek pro generování těkavých sloučenin rtuti v konvenčním generátoru. Převzato od<sup>59</sup>.

specie	NaBH <sub>4</sub> (%)	HCl (M)	Ar (ml/min)	t (°C)
iHg	0,1	0,5	25	150
MeHg	0,5	0,3	25	600
EtHg	0,25	0,5	25	600
PhHg	1	1	25	600

Pro experimenty vedoucí ke zjištění účinnosti generování bylo dávkováno 0,5 ml kapalného vzorku specií rtuti o koncentraci 100 ng/ml. Koncentrace standardů byla ověřována na přístroji AMA-254. Při 100% účinnosti generování by množství Hg

zachycené na amalgamátoru mělo činit 50 ng. Zároveň byla každý den ověřována plocha signálu specií Hg měřením na AAS s atomizací v QTA, optimální podmínky atomizace jsou shrnuty v Tab. 1. Tato měření sloužila k ověření, že generátor těkavých sloučenin dosahuje dlouhodobě pozorované citlivosti a že v experimentech nedošlo k hrubé chybě. Plocha signálů iHg změřená v QTA s AAS detekcí za optimálních experimentálních podmínek činila  $14,5 \pm 0,3$  s ( $n = 5$ ).

### Konvenční separátor fází

Nalezené účinnosti generování specií rtuti v konvenčním generátoru těkavých sloučenin ve spojení s konvenčním separátorem fází jsou shrnuty v Tab. 2.

Tab. 2: Účinnosti generování specií rtuti v konvenčním separátoru fází.

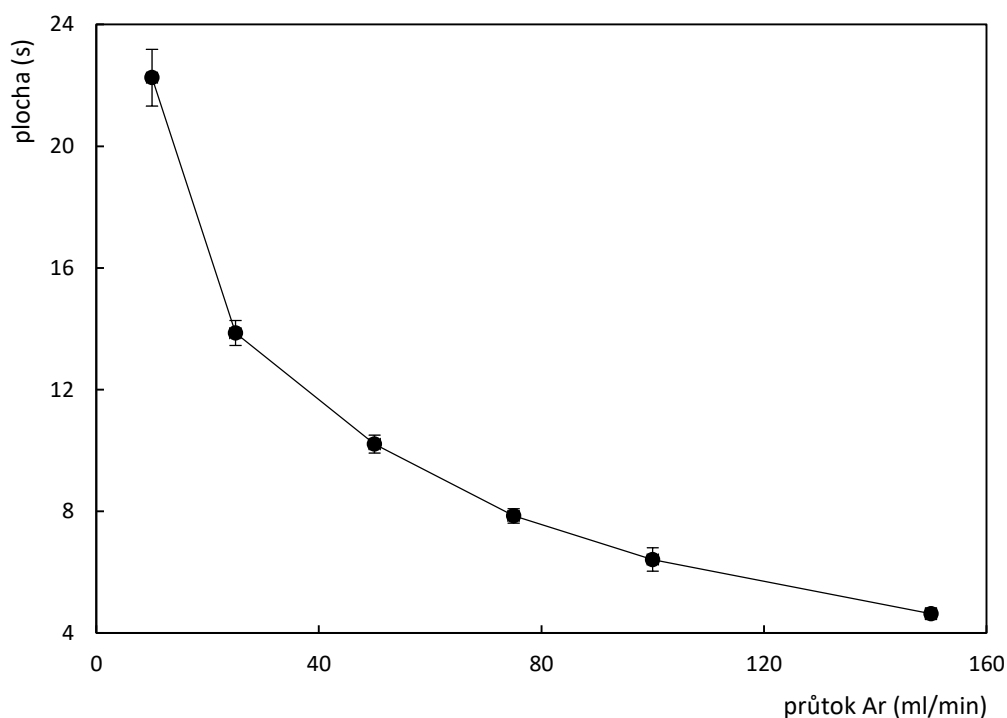
specie	účinnost (%)
iHg	$59 \pm 1$
MeHg	$58 \pm 1$
EtHg	$52 \pm 0$
PhHg	$65 \pm 4$

Z ní je patrné, že všechny specie rtuti se generují s podobnou účinností, jež se pohybuje kolem 60 %. Pro dosažení nejnižších detekčních limitů a nejlepší robustnosti metody je žádoucí, aby se účinnost generování těkavých specií blížila 100 %. Proto byla testována i další uspořádání generátorů těkavých sloučenin, zda by v nich nebylo dosaženo lepších výsledků.

### Separátor fází s fritou

Následujícím zkoumaným uspořádáním byl opět konvenční generátor těkavých sloučenin, avšak v kombinaci se separátorem fází s fritou. Ten je detailně popsán v kapitole 4.3.1 a na Obr. 9B. V tomto uspořádání je reakční směs probublávána nosným plynem skrz fritu, což by mělo výrazně napomoci uvolnění vzniklé těkavé sloučeniny do plynné fáze. Koncentrace reagentů byly použité stejné jako v případě konvenčního separátoru. Byl však optimalizován průtok nosného plynu, závislost signálu rtuti (iHg) na průtoku Ar je uvedena v grafu na Obr. 14. Jako optimální

byla zjištěna hodnota průtoku 25 ml/min, stejně jako v případě konvenčního separátoru fází. Při průtoku 10 ml/min Ar bylo dosaženo vyšších signálů, ale horší opakovatelnosti a chvostujících signálů.



Obr. 14: **Graf závislosti plochy signálu rtuti (iHg) na průtoku Ar.** Podmínky generování: standard o koncentraci  $123 \pm 15$  ng/ml, 0,5M HCl, 0,1% NaBH<sub>4</sub>. Atomizační teplota byla 150 °C.

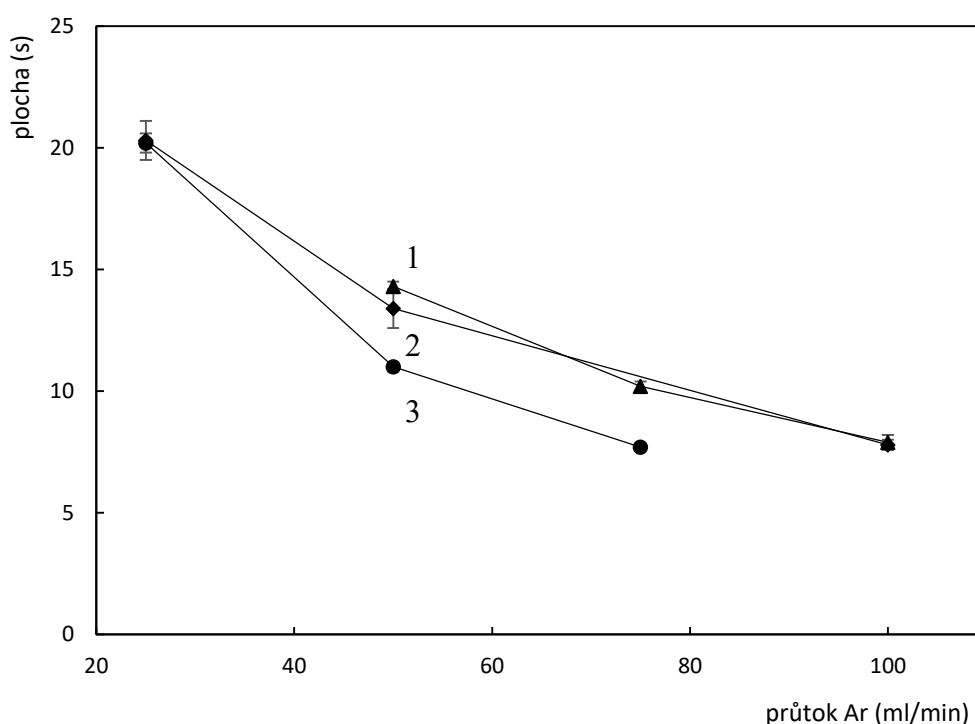
Účinnost generování anorganické rtuti v aparatuře se separátorem fází s fritou byla stanovena na  $61 \pm 5$  %. Jelikož se tato hodnota signifikantně neliší od hodnoty nalezené v konvenčním separátoru fází, nebyly v tomto experimentálním uspořádání studovány další specie Hg a aparatura nebyla dále používána. Nízká účinnost generování těkavé sloučeniny může být způsobena dvěma ději. Buď nedochází ke kompletní přeměně (redukci) analytu na těkavou sloučeninu, nebo není vzniklá těkavá sloučenina efektivně uvolněna do plynné fáze. Podle toho může být ze separátoru fází s nuceným odtahem do odpadu odsávána buď rtuť v iontové formě ( $\text{Hg}^{2+}$ ) nebo již elementární rtuť ( $\text{Hg}^0$ ), ale stále existující v kapalně fázi. Možná je i kombinace obou dějů.

Lze předpokládat, že pokud by v uspořádání s konvenčním separátorem fází nebylo dokonalé uvolňování již vzniklé  $\text{Hg}^0$  do plynné fáze, pak by použití separátoru

s fritou mělo vést k výraznému zvýšení účinnosti generování, k čemuž nedošlo. Nízká účinnost generování bude spíše dána pomalejší kinetikou reakce tvorby  $\text{Hg}^0$  z  $\text{Hg}^{2+}$ . Proto bylo testováno dávkové uspořádání aparatury, kde reakční směs není ihned odsávána do odpadu, ale zůstává po určitou dobu v reakční nádobce.

### 5.1.3 Dávkové uspořádání

V dávkovém uspořádání (viz kapitola 4.3.2) byl rovněž nejprve optimalizován průtok Ar. Závislosti plochy signálu tří specií rtuti na průtoku Ar jsou uvedeny v grafu na Obr. 15.

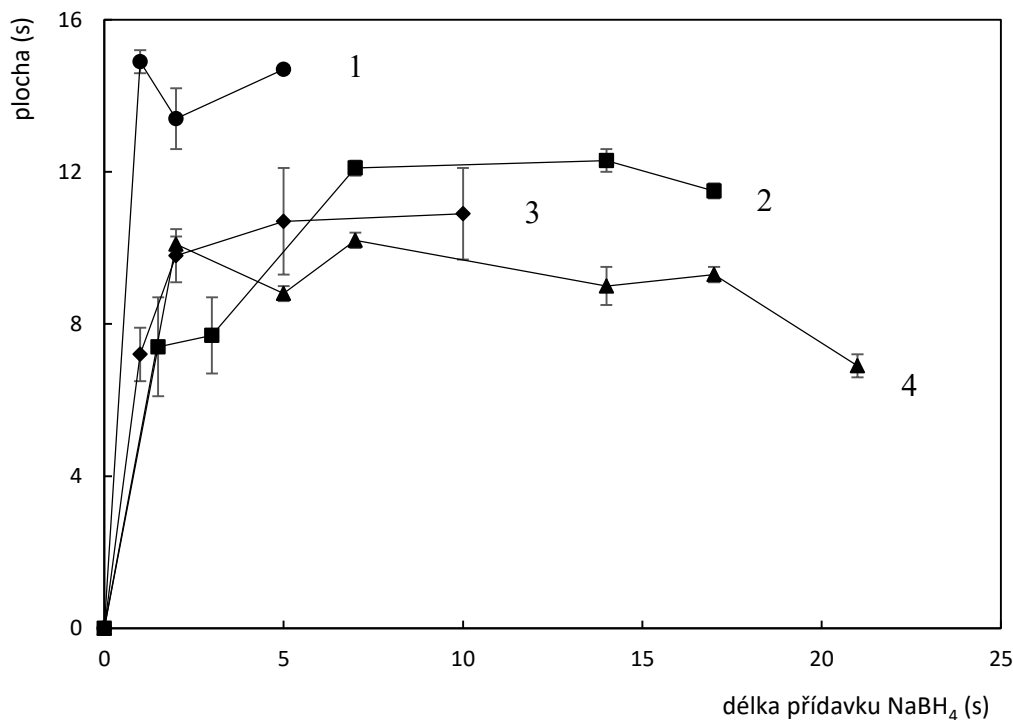


Obr. 15: **Graf závislosti plochy signálu na průtoku Ar.** 1- PhHg ( $173 \pm 4$  ng/ml, 1M HCl, 1% NaBH<sub>4</sub>), 2- iHg ( $108 \pm 0$  ng/ml, 0,5M HCl, 0,1% NaBH<sub>4</sub>), 3- EtHg ( $113 \pm 10$  ng/ml, 0,5M HCl, 0,25% NaBH<sub>4</sub>). Pro MeHg nebyl průtok Ar optimalizován.

Všechny závislosti mají stejný trend, plocha signálu klesá s rostoucím průtokem Ar jako důsledek naředění volných atomů Hg nosným plynem. Při nízkých průtocích nosného plynu mají signály horší opakovatelnost a chvostují. Proto byly jako optimální průtoky nosného plynu zvoleny hodnoty 50 ml/min pro iHg i EtHg, 75 ml/min

pro PhHg, zatímco pro MeHg ( $114 \pm 3$  ng/ml, 0,3M HCl, 0,5% NaBH<sub>4</sub>) byl průtok Ar zvolen 25 ml/min.

Dalším optimalizovaným parametrem bylo množství přidaného NaBH<sub>4</sub>, které bylo řízeno dobou, po kterou byla zapnuta peristaltická pumpa (viz kapitola 4.3.2). Graf závislosti plochy signálu specií rtuti v QTA-AAS na době přidávání redukčního činidla je pro všechny specie uveden na Obr. 16.



Obr. 16: **Graf závislosti plochy signálu na množství přidaného NaBH<sub>4</sub>.** 1- iHg ( $108 \pm 0$  ng/ml, 0,5M HCl, 0,1% NaBH<sub>4</sub>, 50 ml/min Ar), 2- EtHg ( $113 \pm 10$  ng/ml, 0,5M HCl, 0,25% NaBH<sub>4</sub>, 50 ml/min Ar), 3- MeHg ( $114 \pm 3$  ng/ml, 0,3M HCl, 0,5% NaBH<sub>4</sub>, 25 ml/min Ar), 4- PhHg ( $173 \pm 4$  ng/ml, 1M HCl, 1% NaBH<sub>4</sub>, 75 ml/min Ar).

Všechny závislosti mají obdobný průběh, signál nejprve prudce roste s rostoucí dobou (i objemem) přidávaného redukčního činidla, následně je dosaženo plata, kdy s větším přídatkem NaBH<sub>4</sub> již nedochází k nárůstu signálu. Jako optimální hodnoty doby přidání NaBH<sub>4</sub> byly zvoleny následující hodnoty (v závorkách je uveden objem přidaného redukčního činidla): pro iHg 2 s (73  $\mu$ l), pro MeHg 5 s (184  $\mu$ l), pro EtHg 14 s (360  $\mu$ l) a pro PhHg 7 s (180  $\mu$ l).



V Tab. 3 jsou shrnuty optimální podmínky pro generování specií rtuti v dávkovém uspořádání.

Tab. 3: **Optimální podmínky generování 4 specií rtuti v dávkovém uspořádání.** NaBH<sub>4</sub> je ve čtvrtém sloupci uveden v s, protože se jedná o délku přídatku ke vzorku.

specie	HCl (M)	NaBH <sub>4</sub> (%)	NaBH <sub>4</sub> (s)	Ar (ml/min)	atomizační teplota (°C)
iHg	0,5	0,1	2	50	150
MeHg	0,3	0,5	5	25	600
EtHg	0,5	0,25	14	50	600
PhHg	1	1	7	75	600

V Tab. 4 je uvedena účinnost generování všech čtyř studovaných specií rtuti v dávkovém uspořádání.

Tab. 4: **Účinnosti generování specií rtuti v dávkovém uspořádání.**

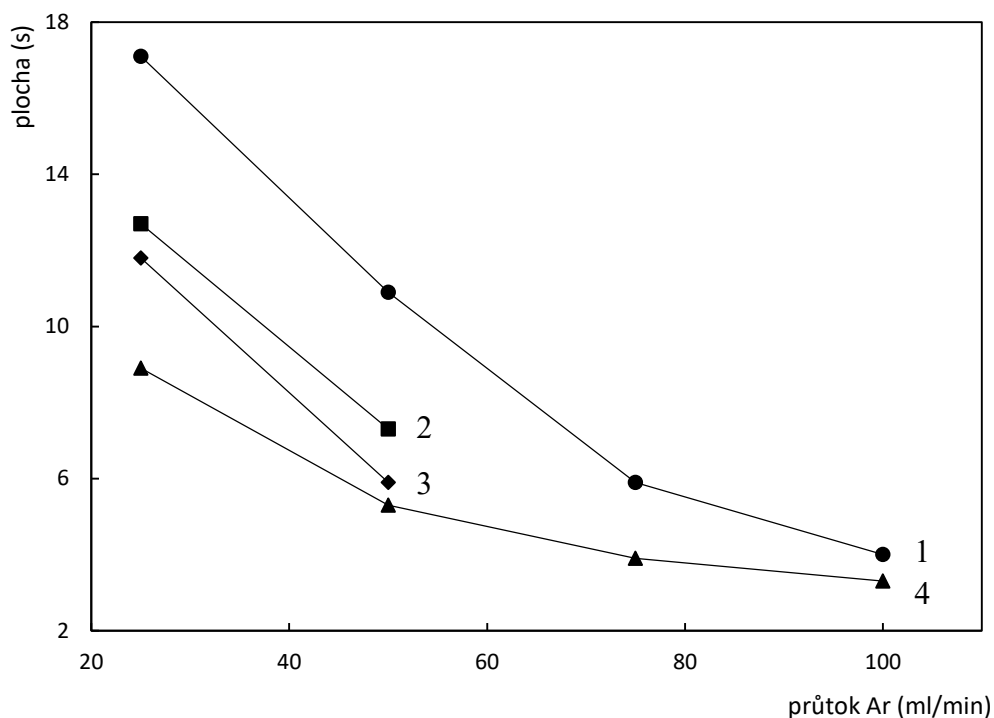
specie	účinnost (%)
iHg	107 ± 8
MeHg	103 ± 5
EtHg	79 ± 1
PhHg	75 ± 1

Hodnoty účinnosti generování pro iHg a MeHg jsou blízké 100 %, dochází tedy ke kvantitativnímu převedení analytu na příslušnou těkavou sloučeninu, tj. Hg<sup>0</sup> a MeHgH. Účinnosti generování hydridů ethyl- a fenylrtuti jsou signifikantně nižší, pohybují se mezi 75 a 80 %, což je ale stále více než v případě konvenčního generátoru s dávkováním do proudu. Výsledky potvrzují hypotézu formulovanou v kapitole 5.1.2, že nižší účinnost generování dosahovaná v konvenčním generátoru s dávkováním do proudu je způsobena pomalou kinetikou reakce, kdy nedojde ke kvantitativnímu převedení specií rtuti na příslušnou těkavou sloučeninu, jelikož ještě reagující reakční směs je odtahována peristaltickou pumpou do odpadu. V dávkovém uspořádání naopak dojde k úplné reakci během doby než je směs manuálně vylita, alespoň v případě iHg a MeHg. Nutno podotknout, že v práci <sup>59</sup> byl

studován i vliv délky reakční cívky na signál specií Hg v QTA-AAS a délka reakční cívky neměla signifikantní vliv na signál žádné ze specií. Dávkové uspořádání sice poskytuje vyšší účinnosti generování než konvenční uspořádání, na druhou stranu je jeho ovládání mnohem pracnější. Proto bylo studováno použití automatizovaného dávkového uspořádání jako kompromis.

#### 5.1.4 Automatizované dávkové uspořádání

V automatizovaném dávkovém uspořádání (viz kapitola 4.3.3) byl stejně jako u dávkového uspořádání optimalizován průtok Ar pro všechny studované specie. Závislosti signálu specií rtuti v QTA-AAS na průtoku Ar jsou uvedeny v grafu na Obr. 17.



Obr. 17: **Graf závislosti plochy signálu na průtoku Ar.** 1- PhHg ( $187 \pm 3$  ng/ml, 1M HCl, 1% NaBH<sub>4</sub>), 2- iHg ( $101 \pm 4$  ng/ml, 0,5M HCl, 0,1% NaBH<sub>4</sub>), 3- MeHg ( $105 \pm 3$  ng/ml, 0,3M HCl, 0,5% NaBH<sub>4</sub>), 4- EtHg ( $119 \pm 0$  ng/ml, 0,5M HCl, 0,25% NaBH<sub>4</sub>).

Průběh závislostí je obdobný jako u jiných konstrukčních uspořádání generátoru. S rostoucím průtokem nosného plynu dochází k poklesu signálu kvůli naředění volných atomů rtuti nosným plynem v atomizátoru a jejich kratší době setrvání

v optické ose spektrometru. Optimální průtoky Ar pro jednotlivé specie jsou uvedeny v Tab. 5.

**Tab. 5: Optimální hodnoty parametrů při generování čtyř těkavých specií rtuti v automatizovaném dávkovém uspořádání.**

specie	HCl (M)	NaBH <sub>4</sub> (%)	Ar (ml/min)	atomizační teplota (°C)
iHg	0,5	0,1	25	150
MeHg	0,3	0,5	50	600
EtHg	0,5	0,25	50	600
PhHg	1	1	50	600

Nalezené hodnoty účinnosti generování specií rtuti v automatizovaném dávkovém uspořádání jsou uvedeny v Tab. 6.

**Tab. 6: Účinnosti generování specií rtuti v automatizované dávkovém uspořádání.**

specie	účinnost (%)
iHg	104 ± 10
MeHg	91 ± 6
EtHg	64 ± 4
PhHg	82 ± 4

Rtuťnaté ionty jsou v tomto generátoru převáděny na studené páry rtuti kvantitativně, stejně jako v dávkovém uspořádání, účinnost konverze MeHg je rovněž vysoká, kolem 90 %. Účinnosti generování pro EtHg a PhHg jsou v automatizovaném dávkovém uspořádání nižší, stejně jako v dávkovém uspořádání (5.1.3).

### 5.1.5 Srovnání jednotlivých konstrukcí generátorů

V Tab. 7 je shrnutí získaných výsledků účinností generování jednotlivých specií v různých konstrukčních uspořádáních aparatury. Účinnosti generování specií rtuti v konvenčním generátoru s dávkováním do proudu a separátorem fází s nuceným odtahem se pohybují mezi 50 a 65 %. Separátor fází s fritou byl využit pouze

při generování anorganické rtuti, jelikož výsledky byly srovnatelné s těmi získanými v konvenčním separátoru fází s nuceným odtahem. 100% účinnosti generování bylo dosaženo u iHg a MeHg v dávkovém uspořádání. Při měření iHg v automatizovaném dávkovém uspořádání byla naměřená účinnosti generování také blízká 100 %.

Tab. 7: Shrnutí výsledků účinností generování specií rtuti (v %).

specie	konvenční separátor fází	separátor fází s fritou	dávkové uspořádání	automatizované dávkové uspořádání
iHg	59 ± 1	61 ± 5	107 ± 8	104 ± 10
MeHg	58 ± 1	-	103 ± 5	91 ± 6
EtHg	52 ± 0	-	79 ± 1	64 ± 4
PhHg	65 ± 4	-	75 ± 1	82 ± 4

Z hlediska rutinního použití se jako efektivní jeví použití automatizovaného dávkového uspořádání, ve kterém je vysoká účinnost generování iHg a MeHg. Druhým perspektivním uspořádáním je konvenční generátor s dávkováním do proudu s konvenčním separátorem fází s nuceným odtahem. V tomto uspořádání aparatury je sice dosahováno nižších účinností generování, pouze kolem 60 %, avšak účinnosti generování pro všechny čtyři specie rtuti jsou si velmi blízké, což může být výhodné pro kalibrace a vyhodnocování dat. Obě diskutovaná uspořádání aparatury, tj. automatizované dávkové uspořádání a konvenční generátor s dávkováním do proudu, jsou automatizovatelná a tudíž méně pracná. Naopak dávkové uspořádání není pro další využití perspektivní, neboť výsledky v něm dosahované jsou srovnatelné s jeho automatizovanou analogií a práce s aparaturou je složitější. Rovněž nahrazení konvenčního separátoru fází konstrukcí s fritou nepřináší lepší výsledky.

Nejzásadnější komplikací použití těchto systémů pro speciální analýzu rtuti je fakt, že při chemickém generování specií rtuti dochází k významné změně speciální informace, tj. dealkylaci generovaných forem. Dalšími experimenty provedenými mimo rámec této diplomové práce ve školící laboratoři bylo prokázáno, že za experimentálních podmínek uvedených v Tab. 1 dochází např. k demethylaci generované MeHg z 50 %.<sup>60</sup> V literatuře tomuto fenoménu nebyla doposud věnována

patřičná pozornost. Zjištěná pozorování popisující změny speciální informace kvůli dealkylaci i výsledky obsažené v této práci vedoucí ke kvantifikaci účinnosti generování jednotlivých specií v různých uspořádáních aparatury jsou předmětem připravované rozsáhlejší publikace.

Kromě změny speciální informace mohou být další komplikací transportní ztráty mezi použitým generátorem a AAS detektorem. Proto byl při kvantifikaci účinnosti generování amalgamátor připojován ihned za výstup ze separátoru fází. Transportní ztráty by tak měly být minimalizovány. Z některých optimalizačních závislostí prezentovaných v této práci, ve kterých byla použita AAS jako detektor vyplývá, že ke ztrátám rtuti během transportu do křemenného atomizátoru dochází. Proto ne vždy jsou signály jednotlivých specií v korelaci s koncentrací standardu a stanovenou účinností generování.

## 5.2 Speciační analýza elementární Hg a HgCl<sub>2</sub> v plynných vzorcích

V další části diplomové práce jsme se zaměřili na speciační analýzu rtuti v plynných vzorcích. Konkrétně se jednalo o odlišení elementární formy (Hg<sup>0</sup>) od sublimátu (HgCl<sub>2</sub>(g)). Tyto dvě specie byly zvoleny, neboť jsou dominantními formami přítomnými v kouřových plynech z tepelných elektráren, tepláren či spaloven komunálního odpadu.<sup>61</sup> Elementární rtuť tvoří majoritní část emisí rtuti ve spalinách vznikajících během spalování uhlí v tepelných elektrárnách. Naopak v kouři ze spaloven bývá většina rtuti ve formě sublimátu.<sup>34</sup>

### 5.2.1 Koncepce

V dřívějších experimentech provedených ve školící laboratoři byla testována řada sorbentů (pozlacené amalgamátorý, alumina, několik typů aktivního uhlí, křemenná vata a karbid křemíku).<sup>58</sup> Bylo zjištěno, že elementární rtuť se z plynné fáze kvantitativně zachytí na pozlaceném amalgamátoru, kde dojde ke vzniku amalgámu a také na sorbentech na bázi aktivního uhlí. Záchyt rtuti na zlatém amalgamátoru je dlouho známý a jeho princip je využit v komerčním spektrometru AMA-254.

Sublimát se z plynné fáze zachytává jak na pozlaceném sorbentu, tak i na nepozlacené alumině a materiálech na bázi aktivního uhlí, jak bylo prokázáno v předběžných experimentech.<sup>58</sup> V literatuře byl také popsán záchyt HgCl<sub>2</sub>(g) na SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, a ve shodě s našimi předběžnými výsledky také na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>62</sup> Pro expozici sublimátu byl jako nejlepší sorbent zvolen nepozlacený sorbent náplně komerčních amalgamátorů, tj. alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Nepozlacená alumina byla zvolena z důvodu, že byla snadno dostupná od výrobce pozlacených amalgamátorů (Altec) a na rozdíl od aktivního uhlí lze tento sorbent recyklovat a použít pro sorpci opakovaně. Pozlacený sorbent (náplň amalgamátoru) kvantitativně zachycuje při laboratorní teplotě jak elementární rtuť, tak i sublimát, zatímco nepozlacená alumina zachycuje kvantitativně sublimát, ale téměř nezachycuje elementární rtuť. Jak již bylo popsáno v kapitole 4.3.4, lze s použitím těchto dvou sorbentů, při zapojení sorpčních trubic ve správném pořadí, tj. ve směru toku testovaného plynu je nejprve sorbent na bázi aluminu a poté sorbent s pozlacenou amalgamační náplní, provádět speciační analýzu elementární rtuti i sublimátu. Na sorbentu s náplní Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dojde k zachycení sublimátu, zatímco elementární rtuť je zachycena na amalgamátoru. Experimenty provedené

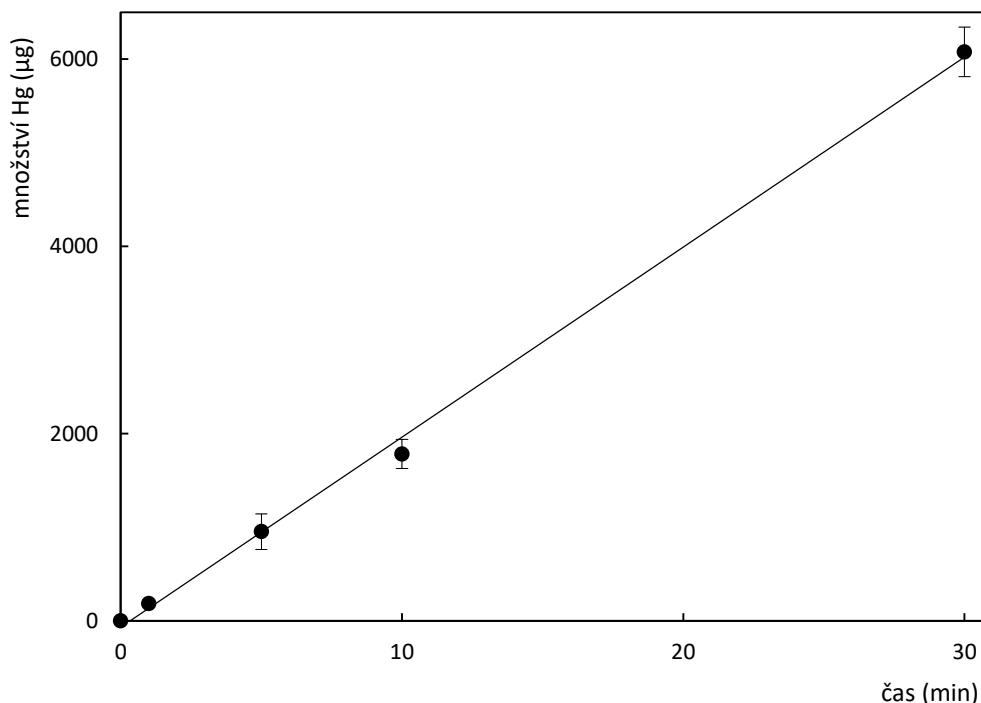
v této práci vycházely z těchto základních poznatků a kladly si za cíl jednak stanovit maximální kapacitu sorbentů ke speciím rtuti a dále studovat vliv teploty sorbentu na záchyt specií rtuti. V neposlední řadě bylo zapotřebí ověřit, že zvolená koncepce je správná s využitím jednoduché modelové plynné směsi obsahující obě specie rtuti, tj.  $\text{Hg}^0$  i  $\text{HgCl}_2$ .

## 5.2.2 Kapacita sorbentů

### Kapacita pozlaceného sorbentu pro záchyt elementární rtuti

Pro zjištění kapacity pozlaceného sorbentu (amalgamátoru) byl použit standardní roztok rtuti o koncentraci  $100 \text{ ng/ml Hg}^{2+}$ , ze kterého byla elementární rtuť generována redukcí  $\text{NaBH}_4$  v konvenčním generátoru těkavých sloučenin s konvenčním separátorem fází s nuceným odtahem (viz kapitola 4.3.1). Dávkovací smyčka byla v tomto případě vynechána a elementární rtuť byla generována kontinuálně po definovanou dobu. Amalgamátor byl připojen na vstupním konci ke generátoru elementární rtuti, zatímco jeho výstupní zúžený konec byl připojen ke křemennému atomizátoru kvůli AAS detekci případného průnikového signálu, který by indikoval nekvantitativní záchyt rtuti na amalgamátoru. Experimenty jsou detailněji popsány v kapitole 4.3.4. Expozice amalgamátorů probíhala po různou dobu, trvala 1, 5, 10 a 30 min. Po generování elementární rtuti byl vždy generován ještě slepý vzorek po dobu 1,5 min, aby došlo k vymytí celého množství vzorku do separátoru fází. Všechny experimenty byly prováděny ve dvojicích. V žádném ze studovaných časů expozice v rozmezí 1 až 30 min nebyl pozorován signál v QTA-AAS, který by dokazoval ztráty rtuti ze sorbentu. Všechny sorbenty byly následně proměřeny na spektrometru AMA-254 postupem popsaným v kapitole 4.5. Náplň amalgamátorů exponovaných 5 minut a déle musela být kvůli měřicímu rozsahu přístroje AMA-254, který je  $500 \text{ ng Hg}$  maximálně, rozdělena na více částí. Bylo odhadováno, že s použitím Hg standardu o koncentraci  $100 \text{ ng/ml Hg}^{2+}$ , při rychlosti čerpání pumpy  $4 \text{ ml/min}$  a při stanovené účinnosti generování  $\text{Hg}^0$  v daném generátoru ca 60 % (viz kapitola 5.1.2) je tok elementární rtuti systémem asi  $240 \text{ ng/min Hg}^0$ . Sorbent exponovaný 5 min byl proto rozdělen na 3 části, 10 min exponovaný sorbent na 6 částí a 30 min exponovaný sorbent na 20 částí. Hodnoty dílčích měření pro daný replikát byly

následně sečteny. Graf množství zachycené elementární rtuti v amalgamátoru v závislosti na čase je v grafu na Obr. 18. Z grafu je patrné, že množství zachycené rtuti je přímo úměrné době generování elementární rtuti, což odpovídá předpokladu a dokazuje, že nedochází ke ztrátám rtuti ze sorbentu a to ani při delší době expozice.



Obr. 18: Graf závislosti množství zachycené elementární rtuti na čase.

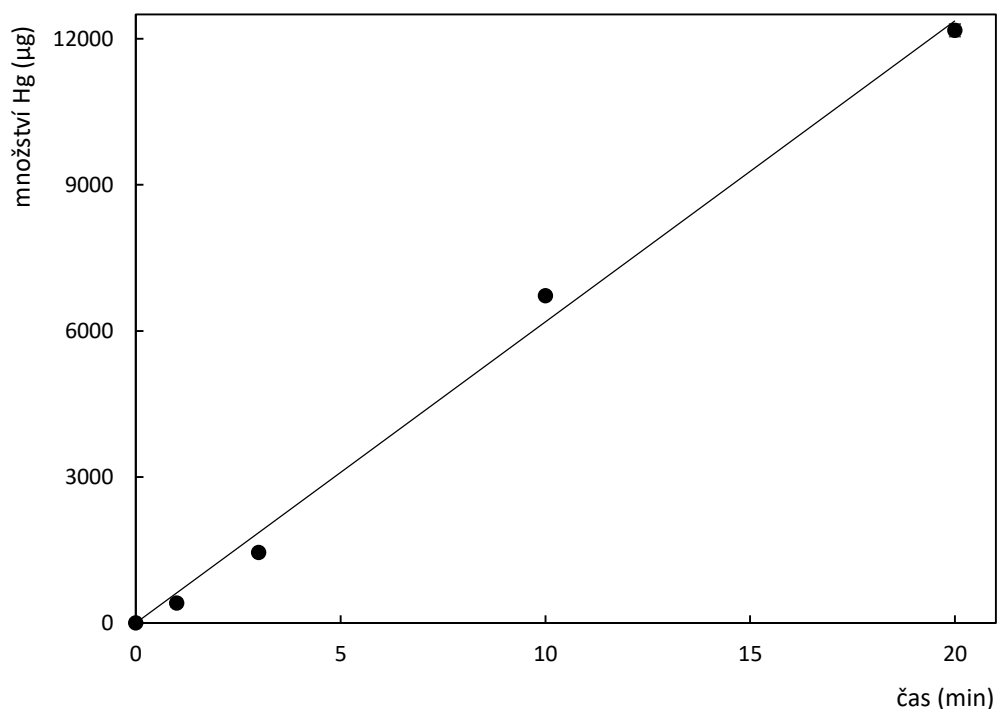
Jelikož kapacita pozlaceného amalgamátoru pro záchyt elementární rtuti nebyla překročena ani po 30 min, resp. po zachycení více než  $6 \mu\text{g Hg}^0$ , byla maximální kapacita sorbentu dále testována. Koncentrace kapalného standardu byla zvýšena desetkrát na  $1 \mu\text{g/ml Hg}^{2+}$ , vznikající elementární rtuť byla exponována na amalgamátor a QTA-AAS detekce byla opět využita pro registraci případného průnikového signálu. Amalgamátor byl exponován po dobu 6,5 hodiny, aniž by byl registrován průnikový signál na AAS, který by svědčil o překročení kapacity amalgamátoru. Výpočtem bylo odhadnuto, že množství  $\text{Hg}^0$  exponované na amalgamátor činí  $936 \mu\text{g Hg}^0$ . Pro výpočet byla brána účinnost generování opět 60% a čerpací rychlost peristaltické pumpy  $4 \text{ ml/min}$ . Měřením s AAS detekcí bylo před experimentem ověřeno, že signál pro standard  $1 \mu\text{g/ml Hg}^{2+}$  je desetinásobný v porovnání se standardem  $100 \text{ ng/ml Hg}^{2+}$ , tj. že citlivost metody ani účinnost generování se v tomto koncentračním rozsahu nemění. Množství rtuti zachycené na amalgamátoru nebylo



v tomto případě možné ověřit technikou AMA-254 kvůli vysokému množství zachycené rtuti. Další experimenty s delší dobou expozice nebyly prováděny, jelikož lze konstatovat, že kapacita amalgamátoru pro elementární rtuť, která je více než cca 1 mg Hg<sup>0</sup> je naprosto dostačující pro zamýšlené účely speciální analýzy plynů.

### **Kapacita nepozlacené aluminu pro záchyt sublimátu**

Analogicky byly provedeny experimenty zaměřené na stanovení maximální kapacity aluminu pro záchyt sublimátu. Experimenty jsou detailněji popsány v kapitole 4.3.4. Zdrojem sublimátu byla keramická lodička s pevným HgCl<sub>2</sub> vložená do termostátované komory Dynacalibratoru 150 vyhřívané na 50 °C. Průtok Ar byl nastaven na 200 ml/min. Tok rtuti ze sublimátu v plynné fázi systémem byl stanoven na cca 600 ng/min Hg. Sorbenty byly exponovány po dobu 1, 3, 10 a 20 min, experimenty byly prováděny ve dvojicích. Sorbenty byly následně proměřeny na spektrometru AMA-254. Z důvodů diskutovaných výše bylo opět nutné náplň sorbentu před stanovením na AMA-254 rozdělit na 3 části pro dobu expozice 1 min, 4 díly u 3min expozice, 10 dílů u 10min expozice a konečně 20 částí v případě 20min expozice. Dílčí hodnoty byly následně sečteny. V žádném případě nebyl pozorován průnikový signál v QTA-AAS, který by svědčil o nekompletním záchytu sublimátu na alumině. Graf závislosti množství zachycené rtuti ze sublimátu na době expozice je v grafu na Obr. 19.



Obr. 19: **Graf závislosti množství zachyceného sublimátu na čase.**

V dalším experimentu byl sublimát generován a exponován na sorpční trubici s náplní  $\text{Al}_2\text{O}_3$  po dobu 4 h, čemuž odpovídá ekvivalent rtuti 144  $\mu\text{g}$  Hg. Ani po této době nedošlo k překročení maximální kapacity aluminy pro sublimát, což bylo prokázáno pomocí připojeného AAS detektoru, kde nebyl detekován žádný průnikový signál. Maximální kapacitu aluminy jako sorbentu pro sublimát se nepodařilo stanovit, lze ji odhadovat jako vyšší než 0,15 mg Hg ekvivalentu. I v tomto případě lze tuto kapacitu považovat za více než dostatečnou pro zamýšlené účely.

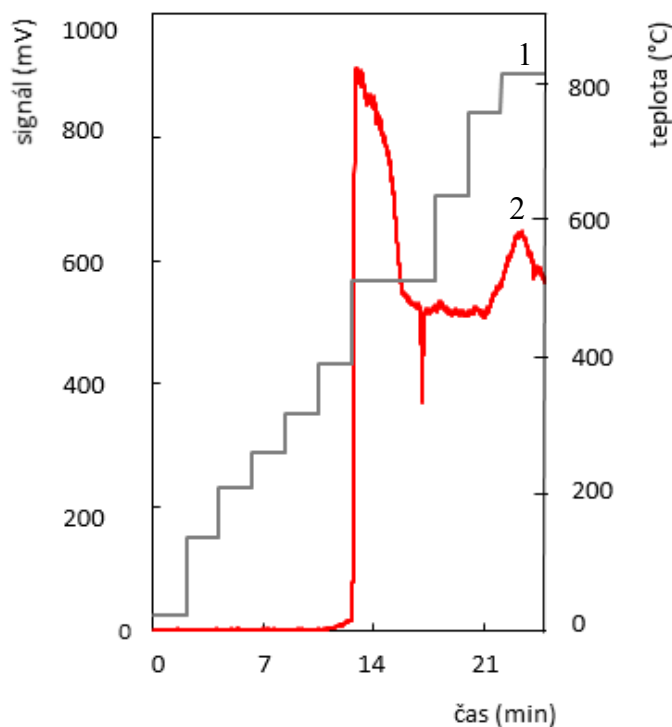
### 5.2.3 Závislost sorpce Hg specií na teplotě sorbentu

V elektrárnách a spalovnách vznikají kouřové plyny o různých teplotách. Právě pro použití v průmyslu je dobré znát závislost sorpce specií rtuti na teplotě sorbentu, aby mohlo dojít k jejich účinnému zachycení na filtrech, sorbentech, a nezvyšovalo se množství rtuti v atmosféře.

## Teplotní stabilita elementární Hg na zlatém amalgamátoru

Amalgamátor byl kontinuálně exponován elementární rtutí ( $240 \text{ ng/min Hg}^0$ ) generované chemickou reakcí (redukci) roztoku  $100 \text{ ng/ml Hg}^{2+}$  pomocí  $\text{NaBH}_4$ , v konvenčním generátoru v kombinaci s konvenčním separátorem fází s nuceným odtahem (viz kapitola 4.3.1), přičemž teplota amalgamátoru byla v pravidelných intervalech s krokem 2 min postupně zvyšována z laboratorní teploty až na  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  s použitím odporového vyhřívání (viz kapitola 4.3.4 pro detailní popis experimentu). Výstup plynné fáze z amalgamátoru byl zaváděn do QTA-AAS.

Závislost signálu rtuti uvolněné z amalgamátoru na teplotě sorbentu je uvedena v grafu na Obr. 20. Z průběhu závislosti je patrné, že při teplotách nižších než  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  je elementární rtuť na amalgamátoru kvantitativně zachycena. Při teplotě vyšší než  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  dochází k uvolnění rtuti. Plato signálu rtuti mezi cca 14. a 22. minutou ( $500\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) svědčí o tom, že veškerá rtuť přiváděná na sorbent je uvolněna. Signál mezi 12. a 14. min ( $400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ ), který má tvar vrcholu a je vyšší než toto plato je způsoben uvolněním veškeré rtuti, která byla na sorbentu akumulována od začátku měření (0.-12. min), kdy teplota sorbentu nepřesáhla  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kouřové plyny bývají vzorkovány při teplotách kolem  $100$  až  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , což je dostatečně nízká teplota, aby nedocházelo ke ztrátám elementární rtuti ze sorbentu.

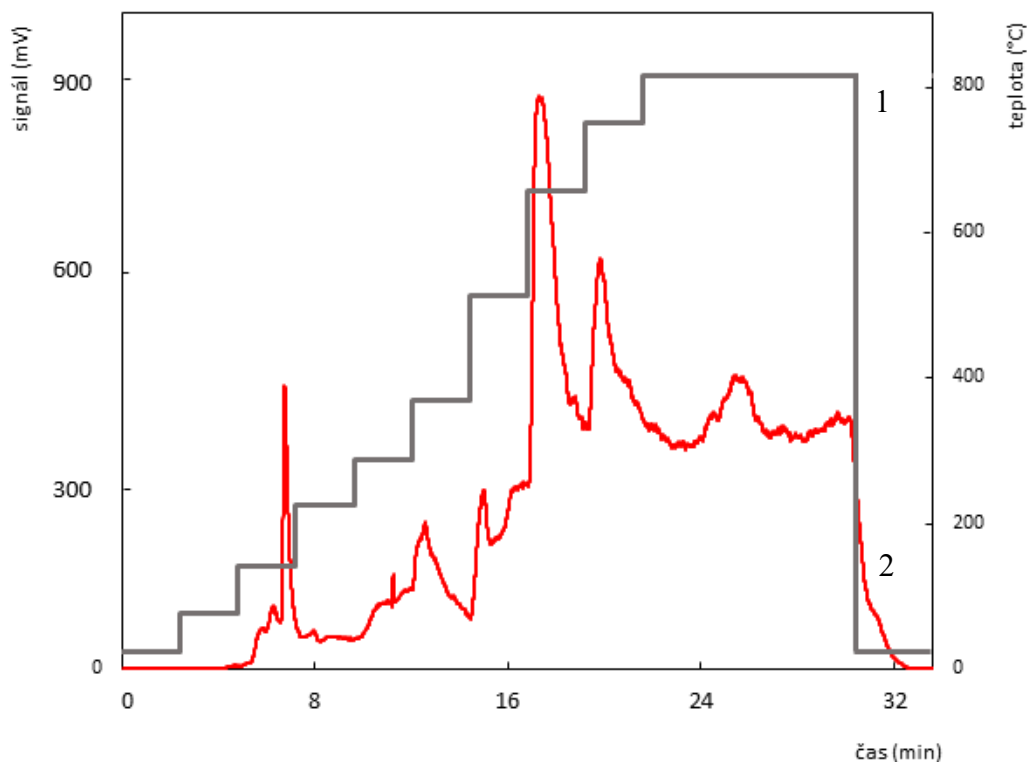


Obr. 20: **Graf závislosti signálu a teploty na čase pro elementární rtuť.** 1- teplota, 2- signál rtuti.

### **Teplotní stabilita sublimátu na nepozlacené alumině**

Experimenty byly prováděny analogicky jako v případě studie teplotní stability elementární rtuti. Zdrojem sublimátu v plynné fázi byla termostatovaná komora zařízení Dynacalibrator 150 s vloženou lodičkou s navázkou  $\text{HgCl}_2$ . Teplota termostatu byla nastavena na  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , průtok Ar byl nastaven na  $200\text{ ml/min}$ , tok  $\text{HgCl}_2$ , resp. ekvivalent toku Hg byl stanoven na cca  $600\text{ ng/min Hg}$ . Sorpční trubička s náplní aluminu byla zasunuta do spirály z odporového drátu a výstup plynné fáze ze sorbentu byl zaveden do QTA-AAS jako detektoru. Teplota sorbentu byla zvyšována každé 2 min od laboratorní po přibližně  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Bližší popis experimentu je uveden v kapitole 4.3.4.

Závislost signálu rtuti uvolněné z amalgamátoru na teplotě sorbentu je uveden v grafu na Obr. 20. Z uvedené závislosti je patrné, že sublimát lze na nepozlacené alumině zachytit beze ztrát při teplotách do  $130\text{ }^\circ\text{C}$ . Při vyšších teplotách dochází ke ztrátám sublimátu ze sorbentu.



Obr. 21: **Graf závislosti signálu a teploty na čase pro sublimát.** 1- teplota, 2- signál rtuti.

#### 5.2.4 Modelový experiment

V poslední sérii experimentů byla testována praktická použitelnost navrženého postupu v modelovém experimentu, jenž je blíže popsán v kapitole 4.3.4. Byly zapojeny za sebe jedna trubička s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  náplní a jedna trubička s náplní amalgamátoru. Tyto dvojice sorbentů byly exponovány ve čtyřech sériích experimentů jedné nebo oběma speciím rtuti. V první sérii byly trubičky vystaveny jen elementární Hg, ve druhé sérii jen sublimátu, ve třetí sérii postupně sublimátu a elementární rtuti, zatímco ve čtvrté sérii bylo pořadí expozice obrácené, tj. nejprve prošla přes dvojici sorbentů elementární Hg a poté sublimát. Množství  $\text{Hg}^0$  použité v experimentu bylo 189 ng, zatímco množství použitého  $\text{HgCl}_2$  odpovídalo ekvivalentu 227 ng Hg. Ve všech sériích byl na výstup z dvojice sorbentů připojen QTA-AAS detektor a bylo potvrzeno, že nedochází k průniku specií Hg přes sorbenty. Obsah rtuti v jednotlivých sorbentech byl stanoven technikou AMA-254. Všechny experimenty byly prováděny ve dvojicích a jejich výsledky jsou přehledně shrnuty v Tab. 8.

Tab. 8: **Distribuce specií rtuti mezi nepozlaceným a pozlaceným sorbentem.**  
 Sorbované specie:  $\text{Hg}^0$  nebo  $\text{HgCl}_2$  či jejich směs, 200 ml/min Ar. Exponovaná množství  
 189 ng  $\text{Hg}^0$  a 227 ng  $\text{HgCl}_2$ .

samotné specie	množství rtuti (ng)		relativní distribuce mezi sorbenty (%)	
	alumina	amalgamátor	alumina	amalgamátor
$\text{Hg}^0$	15,3 ± 0,1	174 ± 11	8,1 ± 0,1	92 ± 6
$\text{HgCl}_2$	224 ± 46	3,4 ± 0,9	99 ± 20	1,5 ± 0,4
směs specií	shoda s očekávanou hodnotou (%)			
$\text{HgCl}_2 + \text{Hg}^0$	184 ± 12	185 ± 10	82 ± 5	107 ± 12
$\text{Hg}^0 + \text{HgCl}_2$	264 ± 24	162 ± 8	118 ± 11	93 ± 4

Série experimentů, ve kterých byla dvojice sorbentů exponována pouze jediné specii Hg demonstrují vysokou selektivitu sorbentů k vybraným speciím. Elementární rtuť je tak téměř výhradně zachycena až na v pořadí druhé sorpční trubičky s amalgamátorovou náplní, kde bylo nalezeno 92 % ze zavedeného množství elementární rtuti, zatímco afinita nepozlacené aluminy k elementární rtuti je malá, pouze 8 %  $\text{Hg}^0$  bylo zachyceno na tomto sorbentu. Selektivita obou sorbentů je ještě zřetelnější v případě sublimátu, kdy na alumině bylo zachyceno téměř 99 % sublimátu, zatímco na pozlaceném amalgamátoru to bylo méně než 2 %. Experimenty se směsí obou specií prokázaly, že výsledky jsou nezávislé na pořadí zavedených specií a že dosažené výsledky jsou přesné a správné. Nalezená množství jednotlivých specií rtuti na příslušném sorbentu, který je vůči nim selektivní, leží v rozmezí 80-120 % teoreticky předpokládané hodnoty. Takovéto hodnoty výtěžnosti jsou v případě speciálních analýz v kouřových plynech a dalších potenciálních průmyslových aplikacích naprosto dostačující. Cílem této diplomové práce bylo pouze prokázat proveditelnost navrženého postupu. Před použitím těchto sorbentů pro autentické vzorky směsi kouřových plynů bude nutné studovat vliv dalších látek jako možných interferentů na selektivitu a účinnost sorpce specií rtuti. Potenciálními interferenty jsou oxidy síry, dusíku, vodní pára či pevné částice, které se v kouřových plynech vyskytují ve větší míře.

## 6 Závěr

Prvním cílem této diplomové práce byl výběr vhodné konstrukce aparatury pro chemické generování čtyř specií rtuti (iHg, MeHg, EtHg, PhHg) pro účely speciální analýzy rtuti. Hodnoceným parametrem byla účinnost generování jednotlivých specií. Vygenerované specie rtuti byly zachyceny na zlatém amalgamátoru a následně stanoveny technikou AMA-254. Bylo ověřeno, že záchyt všech specií rtuti na amalgamátoru je kvantitativní. V konvenčním generátoru těkavých specií s dávkováním do proudu a separátorem fází s nuceným odtahem byla účinnost generování pro všechny specie rtuti srovnatelná a pohybovala se kolem 60 %. Pro rtuťnaté ionty a kation methylrtuti bylo dosaženo lepších výsledků v automatizovaném dávkovém uspořádání, kde účinnosti generování odpovídajících těkavých specií, tj.  $\text{Hg}^0$  a MeHgH, dosahují více než 90 %. Účinnost generování EtHgH a PhHgH se v tomto uspořádání aparatury pohybuje mezi 60 a 80 %. Použitelnost jakékoli konstrukce aparatury chemického generování těkavých sloučenin pro speciální analýzu rtuti se zdá být riskantní kvůli vysokému a doposud nedostatečně popsanému riziku dealkylace generovaných specií, jež může vést k chybné interpretaci výsledků.

Druhým cílem práce byla optimalizace experimentálních podmínek pro speciální analýzu rtuti v plynných vzorcích. Zde konkrétně byla studována elementární rtuť a sublimát. Jako selektivní sorbent pro záchyt  $\text{Hg}^0$  byl použit pozlacený amalgamátor. Pro záchyt  $\text{HgCl}_2$  byla použita alumina. Pro jednotlivé sorbenty byly testovány jejich kapacity a vliv teploty na sorpci specií rtuti. Minimální kapacita obou sorbentů stanovená na úrovni 1 mg Hg pro elementární rtuť a 0,15 mg ekvivalentu Hg ze sublimátu je dostačující i pro kouřové plyny, ve kterých lze očekávat vyšší koncentrace specií rtuti. Limity pro kouřové plyny se totiž pohybují na úrovních 1-30  $\mu\text{g Hg/m}^3$ . Kouřové plyny lze vzorkovat i za zvýšené teploty bez negativního vlivu na účinnost sorpce. Použitelnost navrženého postupu byla demonstrována s použitím modelové směsi obsahující elementární rtuť a sublimát. Autentický vzorek kouřových plynů nebylo možné studovat. Před praktickými aplikacemi navrženého postupu bude nutné ověřit vliv dalších složek kouřových plynů (oxidů dusíku, síry, pevných částic a vodní páry) na účinnost sorpce specií rtuti.

## 7 Použitá literatura

- (1) Navrátil, T.; Rohovec, J. Rtut' minulost a současnost tekutého kovu. *Vesmír* 93 (430); 2014.
- (2) Lin, C.-J.; Pehkonen, S. O. The Chemistry of Atmospheric Mercury: A Review. *Atmospheric Environment*, 33 (13), 2067–2079; 1999.
- (3) Leopold, K.; Foulkes, M.; Worsfold, P. Methods for the Determination and Speciation of Mercury in Natural waters—A Review. *Analytica Chimica Acta*, 663 (2), 127–138; 2010.
- (4) Houserová, P.; Janák, K.; Kubáň, P.; Pavlíčková, J.; Kubáň, V. Chemical Forms of Mercury in Aquatic Ecosystems - Properties, Levels, Cycle and Determination. 1, 100 (10); 2006.
- (5) Hutchison, A. R.; Atwood, D. A. Mercury Pollution and Remediation: The Chemist's Response to a Global Crisis. *Journal of Chemical Crystallography*, 33 (8), 631–645; 2003.
- (6) Gochfeld, M. Cases of Mercury Exposure, Bioavailability, and Absorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56 (1), 174–179; 2003.
- (7) Kafka, Z.; Punčochářová, J. Těžké Kovy v Přírodě a Jejich Toxicita. *Chemické listy*, 96 (7), 611–617; 2002.
- (8) Koplík, R.; Čurdová, E.; Mestek, O. Speciace Stopových Prvků ve Vodách, Půdách, Sedimentech a Biologických Materiálech. *Chemické listy*, 91 (1), 38–47; 1997.
- (9) Liu, Z.; Xing, Z.; Li, Z.; Zhu, Z.; Ke, Y.; Jin, L.; Hu, S. The Online Coupling of High Performance Liquid Chromatography with Atomic Fluorescence Spectrometry Based on Dielectric Barrier Discharge Induced Chemical Vapor Generation for the Speciation of Mercury. *J. Anal. At. Spectrom.*, 32 (3), 678–685; 2017.
- (10) Syversen, T.; Kaur, P. The Toxicology of Mercury and Its Compounds. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 26 (4), 215–226; 2012.
- (11) Park, J.-D.; Zheng, W. Human Exposure and Health Effects of Inorganic and Elemental Mercury. *J Prev Med Public Health*, 45 (6), 344–352; 2012.



- (12) Dadová, J. Geochemická charakteristika ortuti (výskyt, ťažba, výroba, toxicita), Acta Universitatis Matthiae Belii séria Environmentálne manažérstvo XVI. (1); 2014.
- (13) Melicherčík, M.; Melicherčíková, D. Vplyv Prostredia a Účinky Látok Na L'udský Organizmus; ISBN 978-80-557-005-2, Banská Bystrica, 2010.
- (14) Clarkson, T. W.; Magos, L. The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds. *Critical Reviews in Toxicology*, 36 (8), 609–662; 2006.
- (15) Clarkson, T. W.; Magos, L.; Myers, G. J. The Toxicology of Mercury — Current Exposures and Clinical Manifestations. *New England Journal of Medicine*, 349 (18), 1731–1737; 2003.
- (16) Axelrad Daniel A.; Bellinger David C.; Ryan Louise M.; Woodruff Tracey J. Dose–Response Relationship of Prenatal Mercury Exposure and IQ: An Integrative Analysis of Epidemiologic Data. *Environmental Health Perspectives*, 115 (4), 609–615; 2007.
- (17) WHO World Health Organization. Exposure to mercury: A major public health concern. Switzerland; 2007.
- (18) Sedláčková, L.; Svobodová, Z. *Chem. Listy*, 109 (1), 29–33; 2015.
- (19) Grandjean, P.; Weihe, P.; White, R. F.; Debes, F.; Araki, S.; Yokoyama, K.; Murata, K.; Sørensen, N.; Dahl, R.; Jørgensen, P. J. *Neurotoxicol. Teratol.*, 19 (6), 417–428; 1997.
- (20) Sowa, F. J. Fungicidal composition comprising a phenyl mercury salt and excess lactic acid. US2479275A, August 16; 1949.
- (21) Daniel, J. W. *Biochem. J.*, 130 (2), 64P–65P; 1972.
- (22) Cibulka, J. Pohyb Olova, Kadmia a Rtuti v Biosfére; Academia-Min. životního prostředí ČR, 1991.
- (23) Gustin, M. S.; Lindberg, S. E.; Austin, K.; Coolbaugh, M.; Vette, A.; Zhang, H. Assessing the Contribution of Natural Sources to Regional Atmospheric Mercury Budgets. *Science of The Total Environment*, 259 (1), 61–71; 2000.
- (24) Beneš, S.; Pabianová, J. Přírozené Obsahy, Distribuce a Klasifikace Prvků v Půdách [Nature Contents, Distribution a Classification of Elements in Soils]. Prague: University of agriculture; 1987.

- (25) Selin, N. E.; Jacob, D. J.; Yantosca, R. M.; Strode, S.; Jaeglé, L.; Sunderland, E. M. Global 3-D Land-Ocean-Atmosphere Model for Mercury: Present-Day versus Preindustrial Cycles and Anthropogenic Enrichment Factors for Deposition. *Global biogeochemical cycles*, 22 (2); 2008.
- (26) Moore, J. W.; Ramamoorthy, S. *Heavy Metals in Natural Waters: Applied Monitoring and Impact Assessment*; Springer Science & Business Media; 2012.
- (27) Virčíková, E.; Pálffy, P. Prehľad technológií zneškodňovania nebezpečných odpadov s obsahom arzénu, tadmia a ortuti. Aktuálne ekologické otázky E 97, *Nebezpečné odpady*, 87–103; 1997.
- (28) Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Boca Raton. Ann Arbor, London. pp, 78–226; 1992.
- (29) Krabbenhoft, D.; Schuster, P. Glacial Ice Cores Reveal A Record of Natural and Anthropogenic Atmospheric Mercury Deposition for the Last 270 Years; Fact Sheet; USGS Numbered Series 51–2; 2002.
- (30) Pirrone, N.; Cinnirella, S.; Feng, X.; Finkelman, R. B.; Friedli, H. R.; Leaner, J.; Mason, R.; Mukherjee, A. B.; Stracher, G. B.; Streets, D. G. Global Mercury Emissions to the Atmosphere from Anthropogenic and Natural Sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10 (13), 5951–5964; 2010.
- (31) Zysk, J.; Wyrwa, A.; Pluta, M. Emissions of Mercury from the Power Sector in Poland. *Atmospheric environment*, 45 (3), 605–610; 2011.
- (32) Mukherjee, A. B.; Zevenhoven, R.; Bhattacharya, P.; Sajwan, K. S.; Kikuchi, R. Mercury Flow via Coal and Coal Utilization by-Products: A Global Perspective. *Resources, Conservation and Recycling*, 52 (4), 571–591; 2008.
- (33) Mukherjee, A. B.; Zevenhoven, R.; Brodersen, J.; Hylander, L. D.; Bhattacharya, P. Mercury in Waste in the European Union: Sources, Disposal Methods and Risks. *Resources, Conservation and Recycling*, 42 (2), 155–182; 2004.
- (34) Rumayor, M.; Svoboda, K.; Švehla, J.; Pohořelý, M.; Šyc, M. Mitigation of Gaseous Mercury Emissions from Waste-to-Energy Facilities: Homogeneous and Heterogeneous Hg-Oxidation Pathways in Presence of Fly Ashes. *Journal of Environmental Management*, 206, 276–283; 2018.

- (35) Machát, J. Generování těkavých par do indukčně vázaného plazmatu, In: 8. kurz ICP-MS/OS 2015 Brno, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Brno, 94–105; 2015.
- (36) Tseng, C. M.; Amouroux, D.; Brindle, I. D.; Donard, O. F. X. Field Cryofocussing Hydride Generation Applied to the Simultaneous Multi-Elemental Determination of Alkyl-Metal(loid) species in Natural Waters Using ICP-MS Detection. *J. Environ. Monit.*, 2 (6), 603–612; 2000.
- (37) Welz, B.; Sperling, M. *Atomic Absorption Spectrometry*; John Wiley & Sons; 2008.
- (38) Tsalev, D. L. Vapor Generation or Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry?— Both! *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55 (7), 917–933; 2000.
- (39) Long, Z.; Luo, Y.; Zheng, C.; Deng, P.; Hou, X. Recent Advance of Hydride Generation—Analytical Atomic Spectrometry: Part I—Technique Development. *Applied Spectroscopy Reviews*, 47 (5), 382–413; 2012.
- (40) Smichowski, P.; Fariás, S., Advantages and analytical applications of chloride generation. A review on vapor generation methods in atomic spectrometry. *Microchemical Journal*, 67, 147–155; 2000.
- (41) Dědina, J. Generation of Volatile Compounds for Analytical Atomic Spectroscopy. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; American Cancer Society; 2010.
- (42) Tseng, C. M.; Diego, A. de; Pinaly, H.; Amouroux, D.; Donard, O. F. X. Cryofocusing Coupled to Atomic Absorption Spectrometry for Rapid and Simple Mercury Speciation in Environmental Matrices. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13 (8), 755–764; 1998.
- (43) He, Y.; Hou, X.; Zheng, C.; Sturgeon, R. E. Critical Evaluation of the Application of Photochemical Vapor Generation in Analytical Atomic Spectrometry. *Anal Bioanal Chem*, 388 (4), 769–774; 2007.
- (44) Laborda, F.; Bolea, E.; Castillo, J. R. Electrochemical Hydride Generation as a Sample-Introduction Technique in Atomic Spectrometry: Fundamentals, Interferences, and Applications. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 388 (4), 743–751; 2007.

- (45) Sturgeon, R. E. Photochemical Vapor Generation: A Radical Approach to Analyte Introduction for Atomic Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32 (12), 2319–2340; 2017.
- (46) Han, C.; Zheng, C.; Wang, J.; Cheng, G.; Lv, Y.; Hou, X. Photo-Induced Cold Vapor Generation with Low Molecular Weight Alcohol, Aldehyde, or Carboxylic Acid for Atomic Fluorescence Spectrometric Determination of Mercury. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 388, 825–830; 2007.
- (47) Rybínová, M.; Červený, V.; Hraníček, J.; Rychlovský, P. UV-Fotochemické Generování Těkavých Sloučenin pro Potřeby Atomových Spektrometrických Metod. *Chemické listy*, 109 (12), 930–937; 2015.
- (48) Pavelka, J.; Spěváčková, V.; Fara, M.; Koliňová, D.; Sysalová, J.; Kubáň, V.; Hoenig, M.; Kučera, J.; Plško, E.; Dědina, J. *Kurz Atomové Absorpční Spektrometrie (pro pokročilé)*. Praha, Spektroskopická společnost Jana Marca Marci; 1996.
- (49) Dědina, J. Hydride Generation, Atomic Absorption Spectrometry. *Chemical analysis*, 130; 1995.
- (50) Dědina, J., Technika generování hydridů a jiných těkavých sloučenin. In *Atomová absorpční spektrometrie, 2THETA: Český Těšín (CZ)*, 47-70; 2003.
- (51) Howard, A. G.; Salou, C. Arsenic Speciation by Cryogenic Trap Hydride Generation Atomic Absorption Spectroscopy: Performance Enhancement by Pre-Derivatization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13 (7), 683–686; 1998.
- (52) Dědina, J. Atomization of Volatile Compounds for Atomic Absorption and Atomic Fluorescence Spectrometry: On the Way towards the Ideal Atomizer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2007, 62 (9), 846–872; 2007.
- (53) Dědina, J.; Matoušek, T. Multiple Microflame—a New Approach to Hydride Atomization for Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15 (3), 301–304; 2000.
- (54) Němcová, I.; Čermáková, L.; Rychlovský, P. *Spektrometrické Analytické Metody I.*; Univerzita Karlova; 2004.
- (55) Brandt, S.; Schütz, A.; Klute, F. D.; Kratzer, J.; Franzke, J. Dielectric Barrier Discharges Applied for Optical Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 123, 6–32; 2016.

- (56) Černohorský, T.; Červený, V.; Dočekal, B.; Komárek, J.; Kratzer, J.; Spěváčková, V.; Sysalová, J. Atomová Absorpční Spektrometrie: Kurz AAS 1; Spektroskopická společnost Jana Marka Marci a Vysoká škola chemicko-technologická; 2015.
- (57) Petry-Podgórska, I.; Migašová, M.; Žídek, R.; Švehla, J.; KRATZER, J. Volatile species generation for speciation analysis of mercury – preliminary studies. 16<sup>th</sup> Czech-Slovak Spectroscopic Conference, Book of Abstracts, Luhačovice, s. 108; 27. - 31. 5. 2018.
- (58) Kratzer, J.; Švehla, J.; Žídek, R.; Ružovič, T.; Svoboda, K. Simple approaches to on-line and off-line speciation analysis of mercury in flue gases with detection by atomic absorption spectrometry: A pilot study. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy; přijato.
- (59) Migašová, M. Chemické generování těkavých specií rtuti pro speciální analýzu-optimalizace podmínek a analytické aplikace; diplomová práce; zatím nepublikované výsledky.
- (60) Matoušek, T.; Žídek, R.; Juhászová, L.; Migašová, M.; Petry-Podgórska, I.; Kratzer, J. Exploring the generation of volatile mercury species by cryotrapping with ICP-MS detection, European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry 2019, Book of Abstracts, Pau, France, s. 447, February 3-8, 2019.
- (61) Zhang, L.; Wang, S.; Wu, Q.; Wang, F.; Lin, C.-J.; Zhang, L.; Hui, M.; Yang, M.; Su, H.; Hao, J. Mercury Transformation and Speciation in Flue Gases from Anthropogenic Emission Sources: A Critical Review. Atmospheric Chemistry and Physics, 16 (4), 2417–2433; 2016.
- (62) Zheng, Y.; Duan, Y.; Tang, H.; Li, C.; Li, J.; Zhu, C.; Liu, S. Experimental Research on Selective Adsorption of Gaseous Mercury (II) over SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Fuel, 237, 202–208; 2019.