

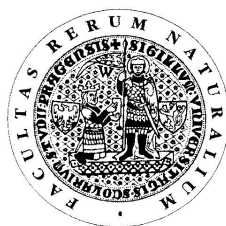
UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie životního prostředí



Václav Martinovský

SPECIAČNÍ ANALÝZA RTUTI SE ZAMĚŘENÍM NA  
SELEKTIVNÍ A SEKVENČNÍ EXTRAKCI

Speciation Analysis of Mercury concentrated on Selective and  
Sequential Extraction

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Martin Mihaljevič CSc.

Praha 2011

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce pojednává o metodách speciační analýzy rtuti zaměřených na selektivní a sekvenční extrakci rtuti. První část obsahuje základní informace o vlastnostech, zdrojích znečištění, toxicitě a koloběhu rtuti v životním prostředí. V následující kapitole je definován termín speciace a speciační analýzy. Další kapitoly práce se zaměřují na popis vhodných a používaných extrakčních činidel a postupů a procedur selektivních a sekvenčních metod speciační analýzy. Popsány jsou konkrétní procedury SEA a uvedeny jejich hlavní přednosti a účel. Poslední kapitola je věnována výčtu instrumentálních metod užívaných ke stanovení vyloužených specií rtuti.

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis deals with methods of speciation analysis of mercury concentrated to selective and sequential extraction of mercury. The first part contains the basic information about characteristics, sources of pollution, toxicity and cycle of mercury in environment. The following part defined term of speciation and speciation analysis. Next chapters are concentrated to description and characterization appropriate and often used extraction reagents and procedures and schemes of selective and sequential extraction methods of speciation analysis. Specific procedures of SEA are described in this thesis and mentioned are their major advantages nad purpose. The last chapter is devoted to listing methods of instrumentation useful to determination of extractable forms of mercury.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Rtuť, mobilita, toxicita, biodostupnost, speciace, extrakce

## **KEY WORDS**

Mercury, mobility, toxicity, bioavailability, speciation, extraction

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité 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 výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 6. června 2011.

## Poděkování

Rád bych poděkoval prof. RNDr. Martinu Mihaljevičovi CSc. za benevolenci a poskytnutí cenných rad při zpracování mé bakalářské práce.

## Obsah

1. Úvod.....	1
2. Rtuť.....	2
2.1 Vlastnosti prvku.....	3
2.2 Rtuť v životním prostředí.....	4
2.3 Toxicita forem rtuti.....	5
2.4 Koloběh rtuti.....	6
3. Speciace a speciální analýza.....	7
3.1 Extrakční činidla používaná v metodách speciální analýzy.....	8
3.1.1 Extrakční činidla a postupy k určení HgT.....	9
3.1.2 Extrakční činidla a postupy používané v selektivních jedнокrokových extrakcích a v procedurách SEA.....	10
3.2 Selektivní jedнокroková extrakce.....	11
3.3 Simultánní extrakce.....	12
3.4 Paralelní extrakce.....	12
3.5 Sekvenční extrakce.....	13
3.6 Metody stanovení rtuti.....	15
3.6.1 Stanovení HgT.....	16
3.6.2 Stanovení jednotlivých chemických forem rtuti.....	17
4. Závěr.....	18
5. Použité zkratky.....	19
6. Literatura.....	20

# 1 Úvod

*Rtuť a její průmyslové využití přináší vážné ekologické, zdravotní a společenské problémy...*

*Rtuť je zdraví člověka nebezpečná zejména v případě vdechování jejích par...*

*Rtuť jako nebezpečný polutant životního prostředí...*

Cílem této práce je popsat a specifikovat formy rtuti v životním prostředí, definovat jejich vlastnosti, jejich reaktivitu, toxicitu, mobilitu a biodostupnost pro živé organismy a popsat postup a provedení selektivních a sekvenčních extrakcí včetně využívaných extrakčních činidel a nejčastěji používaných rámcových stanovení, které jsou jako součásti procedur speciální analýzy velmi důležité pro stanovení správného, přesného a dále využitelného výsledku.

## 2 Rtuť

### 2.1 Vlastnosti prvku

Rtuť – hydrargium, je jediný kov, vyskytující se za normálních podmínek v kapalném skupenství; vyskytuje se ve třech oxidačních stavech:  $\text{Hg}^0$  – elementární rtuť,  $\text{Hg}^{+1}$ ,  $\text{Hg}^{+II}$  – anorganické formy rtuťná a rtuťnatá. Tvoří velké množství organických i anorganických sloučenin, snadno vytváří slitiny s Au, Ag, Al; tzv. amalgámy. Je to kov toxický, stříbrolesklé barvy a je dobrým vodičem elektrického proudu. V zemské kůře je zastoupen poměrně vzácně; v rozmezí 0,1 – 0,3  $\text{mg.kg}^{-1}$ . V nekontaminovaných půdách se množství rtuti pohybuje v intervalu od 20 do 200  $\text{mg.g}^{-1}$ .

Jedinou rtuť obsahující významnou rudou je  $\text{HgS}$ , sulfid rtuťnatý – rumělka, ze které se také pražením, při teplotě – 650 °C a za přítomnosti vzduchu rtuť získává.

### 2.2 Rtuť v životním prostředí

Zdroje kontaminace životního prostředí rtutí dělíme dle původu na zdroje přírodní a antropogenní, tj. na zdroje primární, neovlivněné lidskou činností a na zdroje sekundární, přímo či nepřímo lidskou aktivitou ovlivněné. Podíl obou skupin je z hlediska dopadu na životní prostředí srovnatelný. Procentuelním rozdělením se ale jednotlivé práce zabývající se tematikou emisí specií rtuti liší. Antropogenní zdroje se dle mnohých autorů na celkové hodnotě globálních emisí podílí až 80 %. Dle práce Pirroneho a kol. [7] z roku 2009 je lidská aktivita odpovědná za 30 % všech specií uvolněných do životního prostředí ročně.

Hlavními přírodními zdroji jsou vulkanická a geotermální činnost, větrná eroze a výpar rtuti z hladiny oceánů ve formě aerosolu. Například vulkanická činnost dokáže nárazově zvýšit množství rtuti v atmosféře, pravděpodobně ve formě aerosolu  $\text{HgS}$ , který zde ve formě  $\text{Hg}^0$  nebo  $\text{HgO}$  dokáže setrvat až následující dva roky a mokrou depozicí; tj. vodními srážkami se do ostatních složek životního prostředí po další roky postupně ukládá. Nejen tedy antropogenní činností se zvyšuje rtuťové pozadí na celém světě.

Mezi nejdůležitější antropogenní zdroje patří těžba, úprava a zpracování rud, dále spalování fosilních paliv, nadměrné a neuvážené používání sloučenin rtuti jako pesticidů a fungicidů v zemědělství nebo rtuť a její formy jako součást odpadů z chemického průmyslu a jejich následného loužení na skládkách nebo spalování ve spalovnách apd.

Celková hodnota emisí rtuti je v současnosti přibližně 7500 tun/rok. Z toho 5200 tun připadá na přírodní zdroje a 2300 tun na zdroje sekundární. Množství 810 tun ročně produkuje uhelné elektrárny tj. elektrárny spalující tuhá fosilní paliva, 400 tun se uvolní důsledkem zpracovávání kovů a dále 187 tun rtuti je za rok produkováno likvidací odpadů [7].

### 2.3 Toxicita forem rtuti

Toxické účinky jednotlivých forem rtuti úzce souvisejí s fyzikálně-chemickými vlastnostmi; obecně platné je ale tvrzení, že organické formy rtuti jsou toxičtější než anorganické především pro svoji schopnost snadno pronikat biomembránami.

Plícemi lze přijmout až 80 % elementární rtuti (v plynném stavu), která se touto cestou dostává do krevního oběhu a následně akumuluje v orgánech. Z trávicího ústrojí je absorbováno až 40 % anorganické rtuti a uloženo v ledninách, v případě  $\text{MeHg}^+$  je to až 95 %. Distribuce methylrtuti je v organismu téměř neomezená; nejnebezpečnější variantou je její akumulace v mozku, kde se následně transformuje na anorganickou  $\text{Hg}^{2+}$ , která zde může setrvat až několik let.

Mechanismus účinků je všech specií rtuti je podobný. Vzhledem k vysoké afinitě  $\text{Hg}^{2+}$  k thiolovým nebo sulfhydrylovým skupinám dochází k časté inaktivaci různých enzymů, stavebních a transportních proteinů apd. Cílovými orgány jsou téměř vždy ledviny a specifická místa v mozku.

Toxikologie rtuti je dobře prostudována vzhledem k hromadným otravám lidí způsobených  $\text{MeHg}^+$  obsaženou v rybách lovených v silně rtutí kontaminovaném prostředí (Minamata, Japonsko) nebo z konzumace obilovin (a tedy i drůbeže) mořených fungicidními přípravky obsahujícími rtuť (Írán).

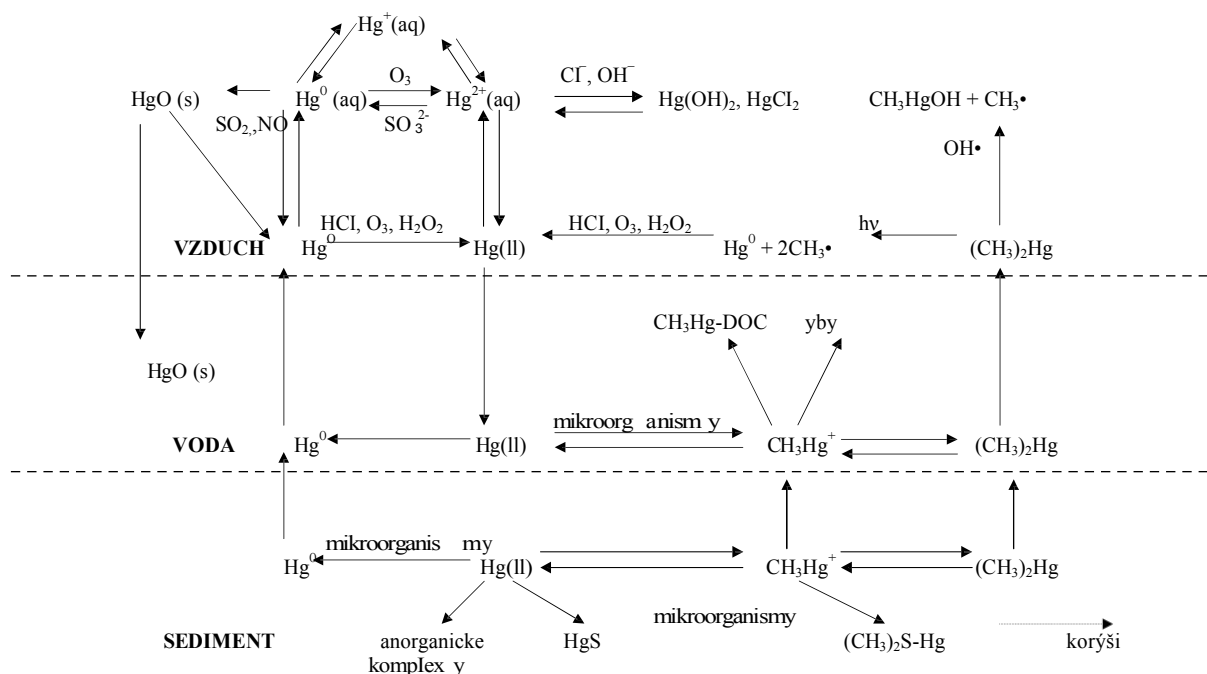
Důsledky vratné i nevratné např.: průjem, změny krevního tlaku, poškození ledvin, porucha zraku nebo poškození mozku jsou úměrné nejen koncentraci rtuti, které byl organismus vystaven ale i její formě a cestě, kterou byla rtuť do organismu dodána [19].

### 2.4 Koloběh rtuti

V životním prostředí se rtuť vyskytuje v mnoha formách neboli speciích. Distribuci sloučenin rtuti ovlivňuje značné množství faktorů, nejdůležitější jsou chemického a mikrobiologického charakteru utvářejícího okolní prostředí (množství rozpuštěného uhlíku – DOC, koncentrace kyslíku a síry, pH, redoxní podmínky, množství mikroorganismů), dále je ale také důležitá z hlediska kinetiky přírodních dějů teplota a přítomnost volných radikálů.



Zastoupení a transformace rtuti a jejích sloučenin a forem v jednotlivých složkách životního prostředí jsou schematicky znázorněny na Obr. 1; převzato z [10].



Obr. 1; Transformace a pohyb forem rtuti v životním prostředí.

Mezi nejdůležitější transformace rtuti v atmosféře patří fotolýza organokovový sloučenin rtuti a především oxidace rtuti elementární. V atmosféře je více než 95 % rtuti přítomno právě v elementární formě. Zde nejčastěji dochází k její oxidaci ozonem za vzniku  $\text{HgO}$ , oxidu rtuťnatého. Oxidované formy rtuti se následně dešťovými srážkami dostávají do dalších složek životního prostředí.

V povrchových vodách a sedimentech se rtuť vyskytuje nejčastěji v oxidačním stavu  $\text{Hg}^{2+}$ , navázaná na ligandy obsahující thiolové skupiny,  $-\text{SH}$ , chlorokomplexy ( $\text{HgCl}^+$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_3^-$ ,  $\text{HgCl}_4^-$ ), dále ve formě ve vodě nerozpustné rtuti elementární a methylrtuti. Nejzásadnějším procesem zde je biotransformace rtuti, tj. přeměna anorganických forem rtuti na organické, tzv. methylace rtuti, což je mikrobiálně řízený proces probíhající za aerobních i anaerobních podmínek. Významnými produkty methylace jsou  $\text{CH}_3\text{HgOH}$  ve sladkých vodách a  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  ve vodě mořské [11].

Rychlost tvorby methylrtuti je závislá na mnoha faktorech, na pH, na množství organické hmoty a množství rozpuštěného uhlíku (DOC) nebo na rozmanitosti vodních mikroorganismů. Rozpuštěný organický uhlík má v procesu methylace důležité postavení, oxidované stavy rtuti se sorpcí váží na organický materiál a jako sorbované již mikrobiální

methylaci nemohou podlehnout. Význam má i koncentrace  $\text{Hg}^{2+}$ , zvláště v sedimentech dochází při její vysoké koncentraci k snížení intenzity poklesu methylačního procesu v důsledku úhynu mikroorganismů. Z vodního prostředí se těkavé a ve vodě obtížně rozpustné formy rtuti (elementární Hg, dimethylrtuť) dostávají zpět do atmosféry. Z methylrtuti se těkavá elementární rtuť zpětně uvolňuje demethylací a fotolýzou.

V sedimentech nacházíme také značné množství  $\text{HgS}$ , sulfidu rtuťnatého, který se zde vzhledem ke své zanedbatelné rozpustnosti ukládá z vodního prostředí nebo zde vzniká precipitací rtuti a  $\text{H}_2\text{S}$  nebo  $\text{HS}^-$  a výrazně tak zpomaluje, podobně jako vysoká koncentrace  $\text{Hg}^{2+}$  proces methylace.

Koncentrace a rozložení forem rtuti v sedimentech závisí na jejich struktuře a složení, vzorky sedimentu s vyšším obsahem organického materiálu včetně huminových a fulvových kyselin budou ve většině případů obsahovat vyšší obsah rtuti než vzorky písčitého charakteru. Podobnou souvislost bude mít zastoupení oxidů železa a manganu oproti křemičitanům apd. [10].

V závislosti na reaktivitě a mobilitě můžeme specie rtuti v geochemickém cyklu podle Lindqvista [13] klasifikovat do tří skupin; na těkavé složky a specie rtuti, na formy reaktivní a nereaktivní (Tab 1).

<b>Reaktivita</b>	<b>Chemické specie</b>
Těkavé specie	$\text{Hg}^0$ ; $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$
Reaktivní specie	$\text{Hg}^{2+}$ ; $\text{HgX}_2$ , $\text{HgX}_3^-$ a $\text{HgX}_4^{2-}$ s $\text{X} = \text{OH}^-$ , $\text{Cl}^-$ a $\text{Br}^-$ ; $\text{HgO}$ na částicích aerosolu; $\text{Hg}^{2+}$ komplexy s organickými kyselinami, methylrtuť ( $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , $\text{CH}_3\text{HgCl}$ , $\text{CH}_3\text{HgOH}$ ) a další organické specie rtuti
Nereaktivní specie	$\text{Hg}(\text{CN})_2$ ; $\text{HgS}$ ; $\text{Hg}^{2+}$ vázáno na atomy S v humické hmotě

Tab. 1; Základní rozdělení forem rtuti, převzato z [13].

### 3 Speciace a speciální analýza

Význam několikrát výše zde zmíněného termínu speciace je nutné přesně definovat. V analytické chemii se tohoto termínu začalo využívat od 70. let. Dnes je používáno nejméně tři jeho významů. Zpravidla označuje postup, jehož cílem je rozložení a stanovení jednotlivých forem prvku ve studovaném vzorku. Rovněž definuje formu nebo formy prvku, tedy jeho fyzikálně-chemický stav, ve kterém se v prostředí vyskytuje. Význam pro moji práci stěžejní má ale pochopení termínu speciální analýza, synonymického výrazu k termínu speciace tak, jak ho definoval Florence [15], tj. jako stanovení koncentrací jednotlivých fyzikálně-chemických forem prvku, jejichž součet tvoří celkovou koncentraci prvku ve vzorku.

Jednotlivé rozlišované formy prvku můžeme chápat jako různá chemická individua (ionty, sloučeniny), dále mohou být definovány dle vazby na jednotlivé fáze vzorku nebo na biologické struktury; často se jednotlivé formy liší svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, např. rozpustností, afinitou či reaktivitou k rozpouštědlům atd.

Speciální analýzu lze vymezit jako diferenciaci jednotlivých fyzikálně-chemických forem prvku, jejich izolaci, detekci, kvantifikaci, charakterizaci, a případně identifikaci vazebných partnerů prvku. Obecněji může jít také o určení fázové, nadmolekulární a molekulární distribuce prvku [1].

Význam speciální analýzy sledovaného prvku je zcela zásadní pro pochopení transportu jeho jednotlivých forem v životním prostředí, tedy o pochopení mobility jeho specií a především je určení speciace nezbytné pro získání informací týkajících se biodostupnosti a s ní úzce související toxicity konkrétních sloučenin a forem.

#### 3.1 Extrakční činidla používaná v metodách speciální analýzy

Volba vhodného extrakčního činidla je podmínkou pro přesný, správný a dále použitelný výsledek; protože se ve své práci soustředím na extrakci samotnou, důležitým tématem je rozbor využitelných loužících činidel na jednotlivé, často stanovované specie rtuti.

Uvedeny budou často užívané extrakční postupy a činidla a jejich nejběžnější alternativy nejen pro velmi mobilní a toxické formy rtuti, ale také pro specie těžko zjištělné a stanovitelné i pro formy rtuti klasifikované jako nereaktivní.

### 3.1.1 Extrakční činidla a postupy k určení celkového množství rtuti

Pro stanovení celkového/totálního množství rtuti ve vzorku - HgT se využívá zejména silných kyselin, často koncentrované HNO<sub>3</sub>, samotné nebo v kombinaci s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nebo HCl. Následuje redukce nadbytku oxidačních činidel směsí NH<sub>2</sub>OH/HCl a redukce Hg<sup>2+</sup> pomocí SnCl<sub>2</sub> (stanovení: CV-AAS).

Namísto samotné kyseliny lze využít i kombinace kyseliny se solí; vzorek se rozpustí směsí HCl/NaClO<sub>3</sub> ve vodném roztoku. Oxidací nascentním chlórem se všechny ve vzorku přítomné formy rtuti převedou do oxidovaného stavu Hg<sup>2+</sup>. Dále se pokračuje výše uvedenou redukcí (stanovení: CV-AAS). Často používanou alternativou je směs HNO<sub>3</sub>/HCl, tj. lučavka královská a kombinace HNO<sub>3</sub>/HCl/HF pro úplné rozpuštění silikátů [4].

Stanovení celkového množství rtuti má význam především pro pochopení biochemického cyklu rtuti a rizik z něho plynoucích a zároveň pro odhadnutí přibližného množství rtuti ve sledované oblasti.

### 3.1.2 Extrakční činidla a postupy používané v selektivních jednokrokových extrakcích a v procedurách SEA

Izolace a stanovení methylovaných sloučenin sestává obecně z několika kroků. Rozklad pomocí kyselé (HCl, HNO<sub>3</sub> nebo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) nebo alkalické (KOH/CH<sub>3</sub>OH) extrakce je obvykle prvním z nich. Často se využívá kombinace minerální kyseliny s aditivou, např: NaCl, KBr, cysteinu, která účinnost používaného extrakčního činidla zvýší. Následujícím krokem je extrakce organických forem rtuti toluenem nebo často používaným CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a CHCl<sub>3</sub>. Organické specie rtuti se tímto loužícím procesem oddělí od mobilních anorganických a zůstanou po odpaření rozpouštědla ve vodném roztoku. Posledním krokem izolace MeHg<sup>+</sup> před vlastním stanovením (GC-AFS) jsou po probublání a pročištění extraktu pomocí N<sub>2</sub> ethylační nebo butylační procesy. Vhodnou kombinací činidel použitelných pro extrakci MeHg<sup>+</sup> i EtHg<sup>+</sup> je směs H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CuSO<sub>4</sub>/KBr a extrakce v CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Alternativou izolace MeHg<sup>+</sup> ze vzorku je smísení organické fáze po extrakci CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a v ní obsažené methylrtuti s roztokem BrCl, který umožní demethylaci MeHg. Konečným výsledkem ve vodném roztoku je rtuť anorganická [4].

Postup pro izolaci ethylrtuti se odlišuje použitím Grignardova činidla (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>BrCl v prostředí diethyletheru). Ethylrtuť se stanovuje (pomocí GC-AFS) z produktu reakce; ethylbutylrtuti.

MeHg<sup>+</sup> i EtHg<sup>+</sup> jsou z hlediska biodostupnosti, toxicity a mobility v půdách a sedimentech velmi významné a sledované a často stanovované specie rtuti.

Informace o množství a koncentraci těkavé elementární rtuti ve studovaném materiálu získáme výpočtem. Jde o rozdíl mezi hodnotou HgT, tj. celkovým množstvím rtuti ve vzorku a množstvím, které zde zůstane po jeho zahřátí. Jako extrakčních činidel se zde opět využívá kombinace silných minerálních kyselin, nejčastěji jde o směs  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  a  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4$ .

Aby byl výsledný výpočet hodnověrný a dále využitelný, musíme vzít na zřetel aspekty, které ho mohou výrazně ovlivnit, zejména teplotu a čas. Přesto výsledek není jednoznačný. Toto nepřímé stanovení je zároveň omezení tím, že uvolněná rtuť může zahrnovat i jiné těkavé specie ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ) [4].

Procentuálně až 80-90 % z celkového množství rtuti v půdách a sedimentech se může nacházet ve formě elementární rtuti.

Vzhledem k sorpčním vlastnostem půdy a zároveň možné biotransformaci rtuti na mobilní a toxické organické specie a sloučeniny je půda velmi významným prostředím, ve kterém ačkoli se nachází velké množství organicky vázaných forem rtuti, tak neexistuje jednoduchý, jednoznačný a zároveň konkrétní výčet extrakčních činidel. Pro možnost extrahovat huminové substance se využívá oxidačních činidel  $\text{NaOH}$  a  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ; organická rtuť vyextrahovaná těmito činidly se často řadí do frakce organické rtuti rozpustné v  $\text{NaOH}$ . Této kombinace činidel se využívá nejen k extrakci rtuti vázané na huminové kyseliny ale i na fulvokyseliny. Zde je možno využít i silných kyselin jako je  $\text{HNO}_3$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Provedena byla i extrakce vzorku kombinací  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/\text{NaOH}$  a paralelní extrakce vzorku připraveného ze stejného substrátu pomocí  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Rozdíl výsledných hodnot množství vyextrahovaných forem organické rtuti ve vzorku představoval rtuť vázanou na huminové kyseliny. Naopak, neosvědčilo se užívání peroxidu vodíku  $\text{H}_2\text{O}_2$  vzhledem ke skutečnosti, že nedokáže zcela rozložit organickou hmotu a zároveň, protože je schopen částečně rozpustit frakci sulfidů [14].

Velkou roli pro extrakci organických forem rtuti hraje i místo odběru vzorku a s ním spojené vlastnosti a charakteristiky odebraného materiálu, zejména množství organických látek. V sedimentech bohatých na jíly a oxidy a hydroxidy železa je doporučována kombinace silnějších extrakčních činidel vzhledem k pevněji zde vázané rtuti. Využívanou dvojicí činidel pro tento případ je 12 M  $\text{HNO}_3$  pro extrakci ruti vázané na fulvové kyseliny a 1 M  $\text{KOH}$  pro loužení huminových kyselin.

Pro extrakci sloučenin organortuťnatých je nejčastěji využíváno extrakčních činidel  $\text{NaBH}_4$  a  $\text{KBH}_4$  schopných redukovat aldehydy, ketony, anhydridy apd.

V případě velkého znečištění sledovaného prostředí společně rtuť a těžkými uhlovodíky se využívá extrakce pomocí  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a následném rozkladu extraktu směsí  $\text{KNO}_3/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (stanovení: CV-AAS) [4].

HgS je klasifikována vzhledem ke své zanedbatelné rozpustnosti ( $10^{-54} \text{ mol.l}^{-1}$ ) jako imobilní forma rtuť. Její přítomnost v půdách a sedimentech je vysvětlována precipitací rtuť s  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{HS}^-$ . Přesto je tu riziko uvolnění rtuť do prostředí. Prokázána bylo zvyšující se biodostupnost rtuť z HgS v půdách po opakované výsadbě specifických rostlin; rovněž se bylo poukázáno na bakteriální transformaci nerozpustného HgS na formu vodných komplexů rtuť a sulfidů. Podmínkou je dostatečně velká koncentrace HgS a přítomnost bakterie redukující sírany.

K extrakci HgS se využívá roztok nasycený  $\text{Na}_2\text{S}$  transformující HgS na v  $\text{HNO}_3$  rozpustné polysulfidy. K separování HgS, tj. k oddělení reziduální frakce od frakcí zbylých se často využívá extrakce v koncentrované  $\text{HNO}_3$  (v poměru 40/1; l/s po dobu 2 hodin).

Často využívanou procedurou je použití  $\text{HNO}_3$  k rozpuštění všech specií vyjma HgS ve vzorku a následující extrakce zbylé frakce pomocí  $\text{Na}_2\text{S}$  nebo lučavky královské [4].

### 3.2 Selektivní jednokroková extrakce

Selektivní jednokrokové extrakce můžeme klasifikovat jako jednoduché loužící metody používané pro zhodnocení množství ze znečištěných půd a sedimentů snadno uvolnitelných kovů, zejména kovů dostupných pro rostliny, kovů mobilních a toxických.

Nejjednodušší extrakční činidlo, kterého se při jednoduchých extrakcích využívá je destilovaná voda; pro určení množství kovů vyloužitelných mechanismem iontově-výměnných reakcí se využívá slabých roztoků anorganických solí, často dusičnanů a chloridů.

Jako dalších činidel se využívá slabě kyselých roztoků, např. kyseliny octové pro posouzení vlivu pH na vylouhovatelost nebo slabých roztoků organických kyselin (0,05 M EDTA nebo 0,005 M DTPA) pro objasnění účinků a popsání produktů chelátových reakcí v blízkosti kořenové zóny rostliny [18].

U jednoduchých extrakcí jde především o co nejvhodnější výběr kombinace činidel schopných extrahovat námi sledovanou konkrétní specií kovu ve vzorku.

Do životního prostředí se rtuť jako produkt lidské činnosti dostává mnoha způsoby. Pro analýzu rtuť tj. pro určení speciace a mobility specií rtuť v důlních odpadech byla Sladkem a Gustinem [3] vyvinut *postup sestávající ze selektivních extrakčních metod*.

80 °C Pyrolitická extrakce - - těkavá rtuť	NH <sub>4</sub> Cl loužení - - rozpustné specíe rtuti	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NaCl loužení - - rtuť v kyselé důlní drenáži
Rozklad reziduálních forem rtuti lučavkou královskou	Rozklad reziduálních forem rtuti lučavkou královskou	Rozklad reziduálních forem rtuti lučavkou královskou

Tab. 2; Selektivní extrakční procedura dle Sladka a Gustina, převzato z [3].

Pyrolitická extrakce slouží k určení těkavých specií rtuti. Umožní uvolnění rtuti z Hg<sup>0</sup> a HgCl<sub>2</sub>, v množství úzce souvisejícím se zvyšující se teplotou a časem. Rozdíl mezi množstvím HgCl<sub>2</sub> uvolněným po jedné hodině a hodnotou HgCl<sub>2</sub> po osmi hodinách (v obou případech při konstantní teplotě 80 °C je až 70 % z celkové procentuelní koncentrace HgCl<sub>2</sub> ve vzorku.

Těkavé složky rtuti zaujímají méně než 1 % z celkového množství specií rtuti nacházejících se ve všech typech odpadů. Protože byly vzorky pro tuto práci vystaveny po dostatečně dlouhou dobu vlivům atmosférických činitelů a zároveň byly odebrány na povrchu, většina z celkového množství těkavých specií rtuti již nebyla ve vzorku přítomna. Nicméně aplikace pyrolýzy k odhadnutí ztrát těkavých forem rtuti ze vzorku může vést k nadhodnocení emisí těchto forem z přírodních zdrojů.

Extrakce pomocí NH<sub>4</sub>Cl umožní určit rozpustné, tedy mobilní specíe rtuti. Efektivně odstraní až 80 % rtuti přidané ve formě HgCl<sub>2</sub> do substrátů obohacených o oxidy a hydroxidy železa. Na druhou stranu je NH<sub>4</sub>Cl schopen uvolnit méně než 0,1 % rtuti (přidané ve formě HgCl<sub>2</sub>) ze substrátů obsahujících organickou hmotu. Organický materiál přítomný ve vzorku může vzhledem ke svým sorpčním vlastnostem znemožnit určení množství rtuti v rozpustné frakci.

A konečně rozklad pomocí kyselin je použito k extrakci pevně vázaných forem rtuti a pro určení celkového množství rtuti ve vzorku – HgT. Množství uvolněné rtuti se může lišit podle kombinace použitých extrakčních činidel. Byla prokázána vyšší koncentrace rtuti při použití směsi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaCl než s využitím samotné H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; ve vzorku kyselé důlní drenáže kyselých vod. Autor poukazuje na vliv chlóru jako významného faktoru, majícího vliv na mobilitu rtuti v těchto systémech.

Extrakce lučavkou královskou po každé selektivní extrakci umožní získat informace o množství zbylé rtuti a sumarizací tak definovat celkové množství rtuti ve vzorku.

Význam této procedury spočívá v účelném odhadu procentuálního zastoupení těkavých a rozpustných forem rtuti vůči HgT ve vzorku; a nikoli jen pro rtuť vyskytující se v důlních odpadech.

### 3.3 Simultánní extrakce

Metodou speciální analýzy stojící na rozhraní jednokrokových selektivních a mnohakrokových sekvenčních extrakcí je analýza simultánní navrhnutá Guptou a kol. [8]. Principiálně jsou jednotlivé frakce extrahovány současně za použití vhodné kombinace loužících činidel.

Frakce A - vzorek a 1 M  $\text{KNO}_3$

Frakce A, B – vzorek a 1 M  $\text{KNO}_3/0,5$  M  $\text{KHF}_2$

Frakce A,B,C – vzorek a 1 M  $\text{KNO}_3/0,5$  M  $\text{KHF}_2/0,1$  M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Frakce A,B,C,D – vzorek a 1 M  $\text{KNO}_3/0,5$  M  $\text{KHF}_2/0,1$  M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/0,1$  M EDTA

Frakce A,B,C,D,E – vz. a 1 M  $\text{KNO}_3/0,5$  M  $\text{KHF}_2/0,1$  M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7/0,1$  M EDTA/1 M  $\text{HNO}_3$

Je sledován nejen poměr získaného množství rtuti mezi jednotlivými frakcemi, ale i interakce najednou použitých extrakčních činidel.

### 3.4 Paralelní extrakce

Další využívanou metodou speciální analýzy na rozhraní jednoduchých a sekvenčních extrakcí je extrakce paralelní dle Calveta a kol. [5]. Je využíváno extrakčních činidel podobných vlastností a účinků. Na cílené specie je tedy paralelně na několika vzorcích použito více extrakčních činidel. Porovnává se účinnost dle koncentrace vyextrahovaného prvku, tj. jeho specií.

Vyměnitelné specie – extrakční činidla:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{KNO}_3$  apd.

Specie vázané na uhličitany – ex. činidla:  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{CHCOOMg}$  apd.

Specie oxidické frakce – ex. činidla: chelaton,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $(\text{COOH})_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$  apd.

Organické specie – ex. činidla:  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COONH}_4$  apd.

Specie ve zbytkové frakci – ex. činidla:  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$  apd.

Dalo by se konstatovat, že použití paralelní extrakce je spíše metodou kombinující účinnost a využitelnost selektivních jednokrokových extrakcí, dle sledované specie nebo dle substrátu a složení matrice vzorku.



### 3.5 Sekvenční extrakce

SEA (SEA-Sequential Extraction Analysis) je loužící metoda speciální analýzy založená na postupném působení různých loužících činidel používaných ve směru jejich vzrůstající extrakční síly. Byla navržena k určení a objasnění mobility a s ní související dostupnosti stopových prvků a jejich mnoha forem vyskytujících se v různých částech půdy a sedimentů.

Existuje velké množství protokolů SEA, všechny jsou ale odvozené nebo vycházejí z metody navržené Tessierem a kol. [14]. Tento postup umožňuje rozlišení pěti frakcí, tj. skládá se z pěti kroků umožňujících rozdělení extrakčního procesu pomocí různých činidel do pěti částí:

**1. Výměnná frakce** – tj. frakce kovů, která je jen slabě vázána na půdní sorpční komplex a lze ji vyloužit činidly o neutrálním pH (pH 7), např.:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Tessier použil roztok 1 M  $\text{MgCl}_2$ .

**2. Frakce vázaná na uhličitany** – frakce kovů rozpustitelná v mírně kyselých podmínkách (při pH 5), rozpouštěné uhličitany v této frakci mohou obsahovat stopové množství těžkých kovů; jako činidla zde bylo použito roztoku 1M  $\text{CH}_3\text{COONa}$

Tyto první dvě frakce obsahují kovy snadno v přírodních podmínkách dostupné; tj. biodostupné pro živé organismy.

**3. Frakce vázaná na oxidy a hydroxidy Fe a Mn** – frakce kovů již pevněji vázaných, rozpustná v kyselých redukčních podmínkách schopných rozpustit oxidy a hydroxidy Fe a Mn; jako činidla bylo užito roztoku 1 M  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ .

**4. Frakce vázaná na organické látky a sulfidy** – frakce kovů rozpustitelná v silně oxidických podmínkách, k uvolnění kovů dochází při rozkladu organické hmoty i sulfidické frakce. Volbou činidla ovlivníme především extrahovatelnost kovů vázaných na sulfidy. Jako činidla bylo využito kombinace  $\text{H}_2\text{O}_2$  s  $\text{HNO}_3$ .

**5. Residuální frakce** – zbytková frakce kovů obsažená v silikátové matici rozpustitelná ve směsi silných kyselin, v této proceduře pomocí kombinace HF a  $\text{HClO}_4$ .

Tessier			
Krok	Extrakční činidlo	Popis frakce	
1	1 mol.l <sup>-1</sup> MgCl <sub>2</sub> , pH 7	vyměnitelná frakce	
2	1 mol.l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COONa, pH 5 upraveno pomocí CH <sub>3</sub> COOH	frakce vázaná na karbonáty	
3	0,04 mol.l <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH.HCl ve 25% CH <sub>3</sub> COOH (při 96 °C)	frakce vázaná na oxidy Fe a Mn	
4	HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (při 85 °C), poté CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> ve 20% HNO <sub>3</sub>	frakce vázaná na organickou hmotu a sulfidy	
5	HClO <sub>4</sub> /HF (celkový rozklad)	residuální frakce	
BCR			
Krok	Extrakční činidlo	Popis frakce	Cílové fáze
1	0,11 mol.l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COOH	vyměnitelná frakce a frakce vodou rozpustná a kyselinnou rozpustná	rozpuštěné a vyměnitelné kationty, kationty vázané na karbonáty
2	0,5 mol.l <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH·HCl při pH 1,5	redukovatelná frakce	oxidy a hydroxidy Fe a Mn
3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (85 °C), poté 1 mol.l <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	oxidovatelná frakce	organická hmota a sulfidy
(4)a	lučavka královská	residuální frakce	

Obr. 2 - Postup pro SEA dle původní práce Tessiera a kol.(1979) a dle standartizované metodiky BCR (1999); převzato z [18].

Vzrůstající extrakční síla určuje postupné uvolňování prvku(jeho forem) z materiálů definovaných frakcí dle síly a pevnosti jeho vazby s nimi, tj. s rostoucí silou extrakčního činidla roste i jeho uvolňované množství. Tato souvislost ale není jednoznačná. Často se mohou specie sledovaného prvku uvolnit v rámci použití jediného extrakčního činidla, některé specie se mohou extrahovat několika činidly a vyskytovat se tak v několika frakcích a konečně, některé specie se nemusí vylouhovat vůbec a zůstat tak v reziduální frakci, která výsledek a jeho interpretaci jen ztíží a zkomplikuje. Selektivita SEA resp. její relevance pro frakcionaci rtuti je z tohoto důvodu neustále předmětem diskuze [4].

Klasické postupy SEA využitelné na široké spektrum stopových prvků vyskytujících se v životním prostředí (Cu,Co,Ni,Cd apd.), nejsou pro izolaci forem Hg vhodné z důvodu formování specií Hg s organickou hmotou a ligandy obsahujícími síru.

Protože toxicita a mobilita mnoha specií rtuti je přímo nebo nepřímo spjatá s rozpustností těchto forem v půdách a sedimentech, vyvinula společnost EPA (Environmental Protection Agency - US) [16] proceduru SEA *dle odlišné rozpustnosti specií rtuti v různých roztocích*. Formy rtuti dělí do několika frakcí dle rozpustnosti (uvedeno včetně užívaných extrakčních činidel):

- ve vodě; 0,01 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/0,01 M KCl/toluen
- v kyselém prostředí; 0,2 M HNO<sub>3</sub>
- v prostředí HNO<sub>3</sub>; HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O(1:2)
- v prostředí HNO<sub>3</sub> a HCl; HCl/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O(1:6:17)
- nerozpuštěné, tj. reziduální frakce

Extrakční podmínky jsou v každém jednotlivém kroku stejné; 95 °C po dobu 30 minut. Predikce zařazení specií rtuti do konkrétních frakcí je uvedena v tab. 3; převzato z [16]. (stanovení: ICP-MS a ASV)

<b>Třída specií rtuti</b>	<b>Sloučeniny rtuti</b>
organické	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg, CH <sub>3</sub> HgCl, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Hg, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> HgCl
rozpuštěné ve vodě	HgCl <sub>2</sub> , Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , malé množství HgO
rozpuštěné v kyselém prostředí	převažující množství HgO, HgSO <sub>4</sub>
rozpuštěné v prostředí HNO <sub>3</sub>	Hg, Zn(Hg), Cu(Hg)
rozpuštěné v prostředí HNO <sub>3</sub> /HCl	HgS, Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

Tab. 3; Zařazení specií rtuti do příslušných frakcí

Studiem geochemického cyklu můžeme získat značné množství informací o námi sledovaném prvku; určit a popsat mnohé formy či specie rtuti, definovat možnosti transformace a odhadnout zastoupení těchto specií i jejich produktů ve složkách životního prostředí. Komplikace ale vyvstávají v souvislosti s určením mobility jednotlivých forem a s ní úzce spjaté toxicity.

Procedura SEA navržená Hanem a kol. [6] klasifikuje specie *rtuti na základě jejich environmentální mobility a toxicity*. Je založena na sekvenční extrakci rozdílných, operativně definovaných frakcí. Rozdělení specií rtuti do jednotlivých frakcí dle mobility je uvedeno v tab. 4; převzato z [6].

Operativně definované specie rtuti		Specie rtuti
Mobilní a toxické specie rtuti	alkylrtuť	MeHgCl EtHgCl
	rozpuštěné anorganické specie rtuti	HgCl <sub>2</sub> Hg(OH) <sub>2</sub> Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HgSO <sub>4</sub> HgO Hg <sup>2+</sup> komplexy
Neextrahovatelné specie rtuti	semimobilní specie rtuti	Hg element.a Hg v amalgámu Hg <sup>2+</sup> komplexy Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (méně)
	imobilní specie rtuti	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (více) HgS HgSe

Tab. 4; Nejdůležitější formy Hg

Kyselá ethanolová extrakce pomocí 2% HCl a 10% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH je pro tento postup prvním krokem a vede k získání alkylrtuti a rozpustných anorganických forem rtuti, tj. tímto krokem uvolníme ze vzorku nejvíce mobilní a toxické specie rtuti.

Po ethanolové extrakci následuje kyselá sekvenční extrakce umožňující rozdělení zbývajících forem anorganické rtuti do zbývajících dvou frakcí: semi-mobilní a imobilní. Pro semi-mobilní frakci byla použita kombinace HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (1:2), pro imobilní frakci kombinace HCl/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (1:6:7).

Procedura je navržena způsobem, který primárně umožňuje získat mobilní frakci rtuti, ale zároveň, vzhledem k mírným podmínkám ethanolové extrakce, je dále možné stanovení specií rtuti i v ostatních frakcích; především anorganických forem jako je HgS a elementární rtuť.

Rozdělení specií rtuti do frakcí dle jejich chování nebo raději *dle jejich snižující se biodostupnosti* tak, aby celá procedura dávala smysl z pohledu biochemického se pokusil navrhnout Bloom a kol. [2]. Procedura je navržena pro extrakci vzorků půdy a sedimentů, zároveň ale zahrnuje kroky, které se extrakčními podmínkami snaží simulovat žaludeční trávení.

<b>Extrakční činidlo</b>	<b>Specie rtuti a zařazení do frakcí</b>
destilovaná voda	specie rtuti rozpustné ve vodě
HCl/CH <sub>3</sub> COOH	specie rtuti rozpustné v žaludeční kyselině
KOH	specie rtuti vázané na organický materiál
HNO <sub>3</sub>	elementární rtuť
HCl/HNO <sub>3</sub>	reziduální rtuť

Tab. 5; Sekvenční extrakce dle Blooma, převzato z [2].

Procedura poukazuje na vliv doby extrakce, vzorky byly louženy v rozmezí 1 až 48 hodin, pro optimální extrakční dobu z rozdílů získaných koncentrací rtuti vyšlo 18 hodin. Většina procedur SEA extrahuje jednotlivé frakce po dobu jedné až tří hodin.

Dále byla zkoumána účinnost extrakce vzhledem k poměru hmotnosti pevné látky, hmotnosti vzorku půdy či sedimentu na objemu extrakčního činidla. Byla sledována přímá úměra mezi objemem činidla a vyextrahovaným množstvím rtuti. Nejvhodnější a autory rovněž doporučovaný extrakční poměr dle výsledků experimentu je 100:1(l/s).

Schéma má za úkol získat informace o biochemii rtuti v životním prostředí a demonstrovat sekvenční extrakci za optimálních podmínek nezbytných pro co nepřesnější a nejsprávnější výsledek, které ale nejsou z hlediska materiálních i časových prostředků v mnoha případech možné.

Procedura SEA navržená Bozskem a kol. [12] vychází částečně z Bloomovi koncepce. Sestává ze šesti extrakčních kroků s využitím pěti v tabulce uvedených loužících činidel. Frakce elementární rtuti i frakce reziduální jsou louženy lučavkou královskou, rozdílná frakce je důsledkem navýšení pracovní teploty o 150°C.

<b>Extrakční činidlo</b>	<b>Zařazení forem rtuti/frakce</b>
chloroform	specie organické rtuti
deionizovaná voda	specie rtuti rozpustné ve vodě
0,5 M HCl	specie rtuti rozpustné v kyselém prostředí
0,2 M NaOH	specie rtuti asociované na humický organický materiál
lučavka královská	elementární rtuť
lučavka královská (150°C)	rezidua (hlavně HgS)

Tab. 6, Sekvenční extrakční procedura dle Bozského, převzato z [12].

K oxidaci extrahovaných specií rtuti do oxidačního stavu Hg<sup>2+</sup> byla použita směs 37% HNO<sub>3</sub> a 0,2 M KBr/KBrO<sub>3</sub>; k odstranění nadbytečného bromu bylo následně použito 12% směsi NH<sub>2</sub>OH.HCl. Všechny získané extrakty byly takto zoxidovány a následně stanoveny (CV-AFS) po každé jednotlivé extrakci.

Rtuť se ve vzorku vyskytovala především ve formě sulfidů, tedy ve formě těžko rozpustné a těžko biodostupné, ve formě elementární rtuti a vázána na humické látky.

Práce poukazuje na vliv množství organické hmoty v lokalitě znečištěné rtutí na mobilitu specií, které se na tuto frakci navazují a na vliv organické hmoty na aerobní a anaerobní podmínky v půdním prostředí. Protože za aerobních podmínek, tj. při sníženém množství organické hmoty je možná oxidace sulfidů na sírany, které mohou do prostředí uvolňovat rtuť ve stavu  $\text{Hg}^{2+}$  a nepřímo tak zapříčinit její metylaci na mobilní a biodostupnou  $\text{MeHg}^+$ .

### **3.6 Metody stanovení rtuti**

#### **3.6.1 Stanovení celkového obsahu rtuti – HgT**

Aby bylo možné stanovit celkové množství rtuti ve vzorku, je v prvním kroce potřeba převést všechny ve vzorku přítomné specie rtuti na jednu dále stanovitelnou formu. Rtuť anorganické ( $\text{Hg}^{2+}$ ) se jako výsledné formy využívá nejvíce. Jak již bylo uvedeno, lze převést rtuť anorganickou z její původní organické formy. Po převedení rtuti následuje její stanovení. Lze detekovat anorganickou rtuť přímo, ale častěji se setkáme se stanovením rtuti atomární po redukci vhodným extrakčním činidlem ( $\text{SnCl}_2$  v kyselém prostředí;  $\text{NaBH}_4$  v alkalickém).

AAS a AFS jsou nejběžnější používané techniky pro stanovení HgT; často využívající metody tzv. studených par (CV-AAS, CV-AFS). Při této metodě je využíváno nízké tenze par rtuti již za laboratorní teploty. Redukcí výše uvedenými činidly dvojmocné rtuti, přítomné v roztoku v iontové formě vznikají studené páry atomární rtuti, které jsou následně v proudu dusíku nebo argonu vedeny přes sušící trubice naplněné  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  nebo silikagelem do měřicí cely a zde proměřeny.

Pro stanovení HgT byly vyvinuty speciální analyzátory TMA 254 a AMA 254 umožňující přímého stanovení obsahu rtuti v kapalném i pevném stavu, tj. vzorek, aniž by byl jakkoli potřeba upravit, vložíme do analyzátoru, který sám zprostředkuje jeho rozklad [18].

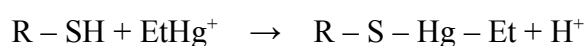
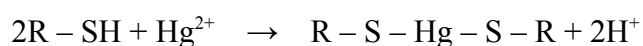
#### **3.6.2 Stanovení jednotlivých chemických forem rtuti**

Jak již bylo definováno; k určení, tedy pro izolaci a stanovení konkrétních specií rtuti se využívá rozdílů jejich odlišných fyzikálně-chemických vlastností. Dříve často používaným postupem byla redukční extrakce směsí  $\text{NaBH}_4$  a  $\text{SnCl}_2$  v rámci selektivních jednokrokových nebo dvoukrokových extrakcí a následné stanovení pomocí CV-AAS a CV-AFS. Dnes je již využíváno složitějších metod i složitější instrumentace.

Alkylace Grignardovými činidly a alkylace tetraalkylboritany je vhodnou volbou pro izolaci organických forem rtuti ve vzorku, zejména  $\text{MeHg}^+$  a  $\text{EtHg}^+$  a následným stanovením pomocí GC, tj. mluvíme o jejich převedení na těkavé a termicky stabilní formy tzv. derivatizací.

Použitím vhodných modifikátorů jako je např. L-cystein nebo 2-sulfanylethanol je možné se speciemi rtuti vytvořit stabilní komplexy pro separaci HPLC a následným stanovením pomocí UV detektorů nebo CV-AFS a CV-AAS.

K izolaci a zároveň prekoncentraci analytu se používá mikroextrakce na pevné fázi (SPME) umožňující dávkovat vzorek vložení vlákna s prekoncentrovaným analytem přímo do plynového chromatografu bez nutnosti použití organických rozpouštědel. Han a kol. [6] ve své proceduře využil vlákna obsahující sulfhydrylové skupiny. Pomocí ligandů obsahujících síru navázal organické specie rtuti na vlákna a následně je podrobil ethanolové a následně i kyselé extrakci.



## 4 Závěr

Procedury selektivních a sekvenčních extrakcí byly vyvinuty na základě rozdílné environmentální mobility a toxicity rozdílných specií mnoha prvků. Ačkoli nemohou identifikovat a izolovat všechny sloučeniny a specie stopových prvků ve sledovaném materiálu, poskytují často cenné informace o vyluhovatelnosti mnoha známých a sledovaných forem v půdách a sedimentech.

Kombinací loužících činidel a stanovovací instrumentace je obrovské množství. Pro úspěch; pro správný, přesný a dále využitelný výsledek je ale potřeba vhodného výběru, nalezení té nejkompatibilnější kombinace extrakčních činidel a přístroje, který hledanou a již vyextrahovanou specii kovů stanoví. Ačkoli je velké množství předepsaných postupů a metodik, ještě rozsáhlejší je spektrum substrátů; kontaminovaných půd a sedimentů. Faktorů schopných ovlivnit proces speciální analýzy je nepřehledné množství. Výsledek může ovlivnit složení půdy nebo sedimentu nebo produkty mikroorganismů zde žijících. Dalším chybujícím článkem v procedurách speciální analýzy je člověk; vzorkování je častou příčinou nepřesného nebo špatného výsledku podobně jako volba doby loužení a teploty v procesu extrakce.

Přes všechna tato úskalí je extrakčních metod hojně využíváno jako levného nástroje pro zjištění fyzikálně-chemického a biochemického chování mnoha specií sledovaného prvku v životním prostředí.

I přes vysoké koncentrace rtuti ve vzorcích kontaminovaných půd a sedimentů, většina studií dochází k závěru, že biodostupné, mobilní a toxické rtuti je nepatrné množství a že většina z uvolněné rtuti, která se lokálně do životního prostředí vinou člověka ve vysokých koncentracích dostává je vázána a ukládána v málo rozpustných sloučeninách.



## 5 Použité zkratky:

AAS	atomová absorpční spektrometrie ( <u>A</u> tomic <u>A</u> bsorption <u>S</u> pectrometry)
AMA 254	<u>A</u> dvanced <u>M</u> ercury <u>A</u> nalysér
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie ( <u>A</u> tomic <u>F</u> luorescence <u>S</u> pectrometry)
CV-AAS	atomová absorpční spektrometrie s metodou studených par ( <u>C</u> old <u>V</u> apour <u>A</u> tomic <u>A</u> bsorption <u>S</u> pectrometry)
CV-AFS	atomová fluorescenční spektrometrie s metodou studených par ( <u>C</u> old <u>V</u> apour <u>A</u> tomic <u>F</u> luorescence <u>S</u> pectrometry)
DEE	diethylether
DOC	rozpuštěný organický uhlík ( <u>D</u> issolved <u>O</u> rganic <u>C</u> arbon)
DTPA	diethylentriaminopentaoctová kyselina
EDTA	ethylendiaminotetraoctová kyselina
$\text{EtHg}^+$	ethylrtuť
GC	plynová chromatografie ( <u>G</u> as <u>C</u> hromatography)
GC-AFS	plynová chromatografie s atomovým fluorescenčním detektorem ( <u>G</u> as <u>C</u> hromatography – <u>A</u> tomic <u>F</u> luorescence <u>S</u> pectrometry)
HgT	celkové množství rtuti (Hg <u>T</u> otal)
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie ( <u>H</u> igh <u>P</u> erformance <u>L</u> iquid <u>C</u> hromatography)
$\text{MeHg}^+$	methylrtuť
SEA	sekvenční extrakční analýza ( <u>S</u> equential <u>E</u> xtraction <u>A</u> nalysis)
SPME	mikroextrakce na pevné fázi ( <u>S</u> olid <u>P</u> hase <u>E</u> xtraction)
TMA 254	<u>T</u> race <u>M</u> ercury <u>A</u> nalysér

## 6 Literatura:

- [1] Koplík R., Čurdová E. Mestek, O.: *Speciace stopových prvků ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech*. Chem listy 91 (1997) 38-47.
- [2] Bloom N. S., Preus E., Katon J., Hiltner M.: *Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils*. Anal Chim Acta 479 (2003) 233-248.
- [3] Sladek C., Gustin M. S.: *Evaluation of sequential and selective extraction methods for determination of mercury speciation and mobility in mine waste*. Applied Geochem 18 (2003) 567-576.
- [4] Issaro N., Abi-Ghanem C., Bermond A.: *Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction*. Anal Chim Acta 631 (2009) 1-12.
- [5] Štefandisová V., Trefilová T.: *Vyluhovatelnost rtuti sekvenční extrakcí*. Chem listy 100 (2006) 906-910.
- [6] Han Y., Kingston H. M., Boylan H.M.: *Speciation of mercury in soil and sediment by selective solvent and acid extraction*. Anal Bioanal Chem 375 (2003) 428-436.
- [7] Pirrone N., Cinnirella S., Feng X.: *Global mercury emissions to the atmosphere from antropogenic and natural sources*. Atmos Chem Phys 10 (2010) 5951-5964.
- [8] Gupta S., Mehrotra I.: *Simultaneous extraction scheme: A method to characterise metal form in sewage sludge*. Environ Tech 11 (1990) 229.
- [9] Calvet R., Bourgeois S.: *Some experiments on extraction of heavy metals present in soil*. Environ Anal Chem 39 (1990) 31.
- [10] Houserová P., Janák K., Kubáň P.: *Chemické formy rtuti ve vodních ekosystémech*. Chem listy 100 (2006) 862-876.
- [11] Štefandisová V., Trefilová T.: *Vyluhovatelnost rtuti z kontaminovaných materiálů*. Sborník vědeckých prací Tech Univ Ostrava, 51 (2005) 89-116.
- [12] Boszke L., Kowalski A., Astel A.: *Mercury mobility and bioavailability in soil from contaminated area*. Environ Geol 55 (2008) 1075-1087.

- [13] Lindqvist O., Jernelov A., Hohansson K.: *Mercury in the Swedish environment: Global and local sources*. National Swedish Protection Board 1984.
- [14] Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M.: *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*. Anal Chem 51 (1979) 844-51.
- [15] Florence T. M.: *The speciation of trace elements in waters*. Talanta 29 (1982) 345-64.
- [16] <http://www.epa.gov/esd/pdf-ecb/542asd95.pdf>
- [17] Ettler V.: *Aplikace loužicích metod a jejich interpretace*. Moderní analytické metody v geologii (2008) 23-32.
- [18] Sahuquillo A., Rauret G., Bianchi M.: *Mercury determination in solid phases from application of the modified BCR-sequential extraction procedure: a valuable tool for assessing its mobility in sediments*. Anal Bioanal Chem 375 (2003) 578-583.
- [19] Svobodová Z.: *Veterinární toxikologie v klinické praxi*. (2008) 256.