

STANOVENIE A ŠPECIÁCIA ZLÚČENÍN ORTUTI VO VZORKÁCH ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA TECHNIKAMI METÓDY AAS

MÁRIA ZÁVADSKÁ^a a MÁRIA ŽEMBERYOVÁ^b

^aChemický ústav, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, ^bKatedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

Došlo dňa 11.III.1998

Obsah

1. Úvod
2. Voda
3. Pôda, sedimenty a kaly
4. Vzduch

1. Úvod

Ortuť patrí k zvlášť nebezpečným prvkom. Vzhľadom na jej vysokú toxicitu a tiež aj schopnosť vstupovať do životného prostredia, jej použitie vo forme rôznych produktov v poľnohospodárskej a priemyselnej výrobe v posledných desaťročiach značne pokleslo¹.

V súčasnosti môžeme zdroje kontaminácie životného prostredia ortuťou rozdeliť na tzv. primárny zdroj, ktorý nie je priamo závislý od činnosti človeka a sekundárny zdroj, ktorý je priamo alebo nepriamo výsledok ľudskej činnosti². Odhaduje sa, že 90 % všetkých látok znečisťujúcich ovzdušie pochádza z primárnych zdrojov, pričom celkové množstvo ortuti ročne uvoľnené do atmosféry sa odhaduje na 150 000 ton².

Ortuť a jej zlúčeniny vstupujú do atmosféry, hydrosféry a pedosféry, kde v priebehu kolobehu podliehajú premenám, ktorých výsledkom je často zvýšenie toxicity. Príkladom takejto premeny je metylácia ortuti, ku ktorej dochádza pôsobením mikroorganizmov v horných sedimentačných vrstvách morí a jazier³. Podľa Rogers⁴ však metylácia

ortuti môže prebiehať aj pôsobením pôdnych mikroorganizmov, a to pri rôznych podmienkach vrátane nebiologickej metylácie.

S narastajúcim záujmom o toxicitu ortuti bol vyvinutý celý rad techník, ktoré sú schopné stanoviť stopové obsahy ortuti vo vzorkách životného prostredia. V minulosti k najpoužívanejším analytickým technikám na stanovenie ortuti patrilo spektrofotometrické stanovenie založené na vzniku ditizónového komplexu s následnou extrakciou do organického rozpúšťadla. Detekčný limit udávaný pre túto metódu bol 0,05 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ v 10 g vzorky⁵. Jej nevýhodou bola časová náročnosť. V súčasnosti je takmer úplne nahradená atómovou absorbnou spektrometriou (najmä technikou studených pár), atómovou fluorescenčnou spektrometriou a neutronovou aktivačnou analýzou².

V práci je spracovaná problematika stanovenia a špeciácie ortuti a jej zlúčenín vo vzorkách životného prostredia technikami metódy AAS za obdobie rokov 1987-97.

2. Voda

Podzemné vody obsahujú 10-50 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$, povrchové vody v neznečistených oblastiach asi 20 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ a vody riek pretekajúce priemyselnými oblasťami až 1 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ortuti⁶. V morskej vode sa koncentrácia pohybuje okolo 30 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$, pričom koncentrácia stúpa od hladiny až ku dnu⁶. Ortuť sa vyznačuje vysokým kumuláčnym koeficientom až 10⁶.

Z vody sa môže ortuť čiastočne odstraňovať pri filtrácii pôdou, horninovým prostredím, viazaním do komplexov (humínové a fulvo kyseliny), sorpcími procesmi a zrážaním. Schopnosť metylortuti vytvárať komplexy s humínovými kyselinami rastie pri zvyšujúcej sa koncentrácii humínových kyselín⁷. Ku desorpcii ortuti z komplexov môže dochádzať pôsobením kyslých dažďov⁸.

Stanovenie stopových obsahov ortuti je vo všeobecnosti založené na práci Hacha a Otta⁹, prípadne použitím NaBH_4 ako redukčného činidla. Technika studených pár (Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry - CV AAS) je často používaná pre stanovenie obsahu ortuti vo všetkých typoch vzoriek životného prostredia, pričom pri stanovení

celkového obsahu ortuti vo vodách sa môže využiť ako rýchla monitorovacia metóda^{10,13}. Technika CV AAS je založená na redukcii anorganických zlúčenín ortuti SnCl_2 v kyslom prostredí⁹, alebo na použití NaBH_4 v alkalickom prostredí a následnej detekcii uvoľnenej ortuti pri 253,7 nm.

Avšak použitie SnCl_2 prípadne NaBH_4 ako redukčného činidla pre stanovenie celkovej ortuti v rôznych typoch vôd často nie je postačujúce. Na uvoľnenie ortuti z organoortuťnatých zlúčenín sa veľmi často využíva katalytický efekt Cu (II) spolu s Sn (II) v alkalickom prostredí^{10,14} bez ďalšej oxidačnej predúpravy. Porovnaním katalytického účinku Cu (II) a Cd (II) pre stanovenie celkového obsahu ortuti sa zaoberali Munaf a Haraguchi¹⁵.

Yamada a kol.¹⁶ na stanovenie celkovej ortuti v odpadových vodách s vysokým obsahom jodidov použili CV AAS po redukcii ortuti zmesou NaBH_4 a SnCl_2 v kyslom prostredí.

Pri mnohých typoch vzoriek je však oxidačná predúprava všeobecne používaným krokom pred použitím redukčného činidla. Používané rozkladné postupy sú zvyčajne kombináciou silných kyselín príp. iných oxidačných činidiel^{17,20}, zvýšenej teploty²⁰ a tlaku²⁰, mikrovlnného žiarenia²¹⁻²³, prípadne UV žiarenia²⁴, ktoré pôsobia na vzorku určitú dobu. Prídavok veľkého množstva reagentov pri rozklade vzorky však môže viesť k nežiadúcim interferenciám pri meraní²⁰. Použitie KCN ako komplexotvorného činidla umožnilo eliminovať interferencie Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Cu, Co, Ni, a Pb pri stanovení ortuti MHS-10 systémom²⁵ (Mercury Hydride System). Elimináciu interferencií pri stanovení ortuti CV AAS použitím redukčného činidla NaBH_4 sa zaoberal Symyd²⁶. Munaf a kol.²⁷ sa zaoberali vplyvmi matrice pri stanovení ortuti CV AAS v alkalickom prostredí a Bermejo a kol. – vo svojej práci porovnávali vhodnosť rôznych modifikátorov matrice na stanovenie ortuti v morskej vode AAS s elektrotermickou atomizáciou.

Tan a kol.²⁹ použitím kombinácie vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie (HPLC) s plameňovou atómovou absorpčnou spektrometriou (FAAS) eliminovali interferencie Pb, Zn, Cu a Cd.

Od roku 1975 kedy Ružička a Hansen³⁰ prvýkrát publikovali prácu o prietokovej analýze, táto technika prekonala veľké zmeny. Boli vyvinuté nové prietokové techniky, výhodou ktorých je možnosť plnej automatizácie, veľká reakčná rýchlosť, nízka spotreba reakčných činidiel a vysoká citlivosť. Použitie amalgamačnej techniky v spojení s prietokovou analýzou na prekoncentráciu a stanovenie ortuti v environmentálnych vzorkách popísal Mc Intosh³¹. FIMS

(Flow Injection Mercury System), ktorý sa vyznačuje širokým dynamickým rozsahom, je možné použiť na plne automatizované stanovenie ortuti^{32,33}. Presnosť stanovenia celkovej ortuti v pitných a odpadových vodách on-line spojením mikrovlnného rozkladu s FIMS je porovnateľná s presnosťou získanou bez on-line rozkladu²¹.

Aj napriek vysokej citlivosti vyššie uvedených metód stanovenie ortuti najmä v nekontaminovaných prírodných vodách si vyžaduje kombináciu týchto metód s prekoncentračnými postupmi.

Často používaný prekoncentračný postup je založený na reakcii ortuti s komplexotvorným činidlom a následnej extrakcii do organického rozpúšťadla^{34,37}. Extrakcia môže byť jedнокroková s následným stanovením ortuti priamo v organickej fáze ETAAS³⁴ (Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry), prípadne plameňovou AAS³⁵. Pri použití dvojkrokovej extrakcie sa pred stanovením ortuť reextrahuje do vodnej fázy³⁶, prípadne organického rozpúšťadla s vysokou teplotou varu³⁷. Xiang a kol.³⁶ na stanovenie Hg (II) reextrahovanej do vodnej fázy použil plameňovú AAS s grafitovou pieckou vloženou do plameňa. Shimizu a kol.³⁷ reextrahoval komplex ditizónu s ortuťou v CCl_4 do malého objemu dimetylsulfoxidu a ortuť stanovil ETAAS.

Nevýhody extrakčného postupu (časová náročnosť, toxicita organických rozpúšťadiel) odstraňuje prekoncentrácia pomocou chelatačných činidiel naviazaných na pevných nosičoch³⁸⁻⁴⁰, ktorá sa vyznačuje vyššími prekoncentračnými faktormi, lepšou účinnosťou a reprodukovateľnosťou. Použitie tohto prekoncentračného postupu umožňuje off^{38,39} a on-line⁴⁰ spojenie s technikami metódy AAS.

Streško a kol.³⁹ ortuť naviazanú na spheron tirole stanovili priamo v pevnej fáze použitím TMA-254 (Trace Mercury Analyser). Použitie chelatačných činidiel (dietylditiokarbamát, pyrolidín dietylditiokarbamát a ditizón) naviazaných na silikagélovej C_{18} mikrokolóne umožnilo on-line spojenie prekoncentrácie s detekciou celkovej ortuti v morskej vode metódou CV AAS⁴⁰.

Amalgamačná technika umožňuje prekoncentráciu elementárnej ortuti pomocou Au⁴², Pt⁴³ prípadne Au/Pt^{31,44}. Detekciou po prekoncentracii ortuti môže byť CV AAS^{41,44} prípadne FIAS³¹ (Flow Injection Atomic Spectrometry). Amalgamačnú techniku využíva na stanovenie ortuti priamo v pevných a kvapalných vzorkách bez predchádzajúcej úpravy aj jednoúčelový prístroj TMA-245 (cit.³⁹) a tiež jeho novšia verzia AMA-254 (cit.⁴²) (Advanced Mercury Analyser). *In situ* prekoncentráciu na grafitovej kyvete potiahnutej Pt publikovali Baxter a Frech⁴³.

Tabuľka I
 Detekčné limity zlúčenín ortuti stanovené vo vodách metódami AAS

Zlúčenina	Detek. limit	Prekoncentrácia	Detek. limit po prekoncentracii	Metóda	Lit.
Celk. Hg	0,5 ng.r ^l	-	-	FIA	10
Celk. Hg	0,11 ng.r ^l	-	-	CV AAS	12
Celk. Hg	0,14 ng.r ^l	-	-	FIA	19
Celk. Hg	0,014 ng.r ^l	-	-	FIMS	21
Celk. Hg	-	amalgamácia	2,0 ng.l ⁻¹	FIAS-100	31
Celk. Hg	5,0 ng.l ⁻¹	amalgamácia	0,3 ng.r ^l	FIMS-100	32
Hg ²⁺	-	extrakcia roz.	0,4 ng.r ^l	ETAAS	36
Celk. Hg	-	extrakcia roz.	1,3 ng.r ^l	ETAAS	37
Celk. Hg	-	extrakcia tuh. f.	0,2 ng.r ^l	TMA-254	39
Celk. Hg	-	extrakcia tuh. f.	16,0 ng.r ^l	CV AAS	40
Celk. Hg	-	amalgamácia	0,01 ng	AMA-254	42
Celk. Hg	-	amalgamácia	2 ng.r ^l	ETAAS 43	
Anorg. Hg	16 ng.r ^l	extrakcia tuh. f.	0,16 µg.l ⁻¹	HPLC/CVAAS	54
CH ₃ Hg ⁺	10 µg.l ⁻¹	extrakcia tuh. f.	0,10 ng.r ^l	HPLC/CVAAS	54
CH ₃ Hg ⁺	-	extrakcia tuh. f.	0,5 ng.r ^l	HPLC/CVAAS	55
CH ₃ Hg ⁺	85 ng.r ^l	extrakcia tuh. f.	0,78 µg.l ⁻¹	HPLC/CVAAS	56
CH ₃ CH ₂ Hg ⁺	124 µg.l ⁻¹	extrakcia tuh. f.	0,42 ng.r ^l	HPLC/CVAAS	56
Anorg. Hg	1,0 µg.l ⁻¹	-	-	HPLC/TMA	58
CH ₃ Hg ⁺	1,0 µg.l ⁻¹	-	-	HPLC/TMA	58
Anorg. Hg	-	extrakcia tuh. f.	0,02 ng.r ^l	IC ^a /CVAAS	59
CH ₃ Hg ⁺	-	extrakcia tuh. f.	0,1 ng.r ^l	IC ^a /CVAAS	59
CH ₃ CH ₂ Hg ⁺	-	extrakcia tuh. f.	0,04 ng.r ^l	IC ^a /CVAAS	59
CH ₃ Hg ⁺	100 µg.l ⁻¹	-	-	GC ^b /CVAAS	60
Anorg. Hg	-	extrakcia tuh. f.	0,04 ng.r ^l	GC ^b /AAS	61
CH ₃ Hg ⁺	-	extrakcia tuh. f.	0,03 ng.l ⁻¹	GC ^b /AAS	61

^aIC- iónová chromatografia, ^bGC- plynová chromatografia

Adsorpciu a desorpciu ortuti, CH₃HgCl, (CH₃)₂Hg, (C₆H₅)₂Hg na kremennej kolóne pokrytej Au študovali Baeyens a Leermakes⁴⁵. Desorbovanú ortuť stanovili CV AAS. Žiadna zo zlúčenín sa neuvolnila kvantitatívne a uvoľnené množstvo bolo závislé od teploty a prietoku nosného plynu.

Vzhľadom na rôznu toxicitu zlúčenín ortuti v posledných rokoch okrem stanovenia celkového obsahu vystúpila do popredia aj problematika špeciácie jednotlivých foriem. Stanovenie organoortuťnatých zlúčenín je možné buď po selektívnej extrakcii, biologickej⁴⁶ alebo chemickej špeciácii^{47-49,51}. Biologická špeciácia metylortuti a anorganickej ortuti je založená na okamžitom naviazaní metylortuti na špeciálny druh kvasiniek s následným stanovením CV AAS⁴⁶.

Chemická špeciácia ortuti je založená na fakte, že ortuť viazaná v anorganických zlúčeninách sa redukuje na elementárnu ortuť pri odlišných podmienkach ako ortuť viazaná v organických zlúčeninách. Selektívnu redukciu anorganickej ortuti SnCl₂ a celkovej ortuti zmesou SnCl₂ a CdCl₂ popísal Magos⁴⁷. Li a kol.⁴⁸ stanovili anorganickú ortuť po redukcii KBH₄s prídavkom kyseliny vínnej.

Daniels a Wigfield⁴⁹ vo svojej práci použili kyslú redukciu podľa Hacha a Otta⁹ a alkalickú redukciu podľa Magosa a Cernika⁵⁰ v prítomnosti cysteinu v roztokoch štandardov, na stanovenie voľnej ortuti a ortuti viazanej v SH- komplexoch.

Destiláciu s vodnou parou na oddelenie metylortuti z modelových vzoriek vôd s jej následným stanovením

metódou CV AAS použitím SnCl_2 v alkalickom prostredí v prítomnosti Cu (II) vo svojej práci použili Moskáľová a Žemberyová⁵¹.

Aplikácia týchto priamych techník na stanovenie a špeciáciu ortuťnaných zlúčenín v prírodných vodách však nie je postačujúca vzhľadom na ich relatívne nízku citlivosť, preto novšie metódy využívajú spájanie techník. Najčastejšie používaným spojením je kombinácia kvapalinovej^{34,52,59} alebo plynovej chromatografie^{53,60,61} s atómovou spektrometriou ako detekčnou technikou. Výhodou tohto spojenia je kombinácia separačnej účinnosti chromatografie s citlivosťou a selektivitou AAS. Z kvapalinovej chromatografie je najčastejšie používaná HPLC^{53,58} a iónová chromatografia⁵⁹, pretože používané mobilné fázy obsahujú iba malé množstvo chelatačných alebo tlmiacich činidiel, čo umožňuje on-line spojenie s atomovou spektroskopiou^{54-57,59}. V mnohých prípadoch je ako detekcia použitá CV AAS^{14,24,54,57,59}. Mobilná fáza je zmiešavaná s oxidujúcimi činidlami (rozklad organoortuťnatých zlúčenín) a s redukčným činidlom (SnCl_2 alebo NaBH_4). Pary ortuti potom prechádzajú cez „gas-phase“ separátor do meracej kvety atomového spektrometra.

Falter a Scholer²⁴ vo svojej práci použili on-line rozklad organických zlúčenín obsiahnutých v eluáte pomocou UV žiarenia. Hutta a kol.⁵⁸ použili na špeciáciu zlúčenín ortuti off-line spojenie HPLC s TMA-254. Prchaniu organoortuťnatých zlúčenín počas transportu frakcií do TMA-245 bolo zabránené prídavkom ditizónu.

Použitie on-line^{14,55,37,59} alebo off-line⁵⁴ prekoncentračného kroku umožňuje niekoľkonásobne zlepšiť detekčný limit (tabuľka I). Na on-line prekoncentráciu sa zvyčajne používajú mikrokolóny zaradené pred separačnú kolónu^{14,55-57,59}.

Použitie kombinácie GC/AAS na stanovenie a špeciáciu organoortuťnatých zlúčenín je limitované ich prchavosťou. Rapsomanikis a Craig⁵⁰ použili *in situ* derivatizáciu CH_3Hg^+ pomocou $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ s detekciou AAS. Na deštrukciu metylortuťnatých zlúčenín použili zvýšenú teplotu (750-800 °C).

3. Pôda, sedimenty a kaly

Pôda a sedimenty vodných tokov, morí, oceánov a nádrží patria k tým substrátom, ktoré majú pri kolobehu ortuti značný význam. Obsah ortuti v sedimentech často poukazuje na celkovú kontamináciu danej lokality lepšie ako okamžitá koncentrácia vo vode⁶².

Zastúpenie ortuti v pôde je výsledkom najrôznejších vzťahov. Okrem bežnej tuhej fázy, v ktorej je ortuť viazaná (primárne nerasty, komplexy s organickou hmotou, adsorpcia na ílové častice a pod.) môže sa ortuť v pôde vyskytovať aj v rozpustnej a prchavej forme, vrátane anorganických ortuťových pár.

Hodnota stredného obsahu ortuti v pôde⁶³ sa pohybuje medzi 0,02-0,2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Všeobecne sa uvádza, že vyššie obsahy sa vyskytujú v pôdach so zvýšeným obsahom humusu.

Mnohé bežne používané techniky na stanovenie celkovej ortuti v pôdach, sedimentoch a kaloch vyžadujú ú pred stanovením prevedenie všetkých zlúčenín ortuti na Hg (II). Uvedená oxidačná predúprava bežne nazývaná ako rozklad vzorky, je často časovo najnáročnejší krok analýzy. K používaným postupom patrí rozklad pôsobením silných kyselín, prípadne iných oxidačných činidiel (mokrú mineralizácia)⁶⁴⁻⁶⁶, rozklad za zvýšeného tlaku⁶⁷⁻⁷⁰ a mikrovlnný rozklad^{71,73}.

Dnes už menej používaná mokrá mineralizácia sa vyznačuje značnou časovou náročnosťou. Mnohé rozkladné postupy trvali až niekoľko hodín. Landi a Fagioli⁶⁵ použili na rozklad pôdy a sedimentov $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a H_2SO_4 za zvýšenej teploty. Pri vzorkách s vysokým obsahom chloridov je však značnou nevýhodou tohto postupu vznik chlóru, ktorý reoxiduje elementárnu ortuť, a tým pôsobí ako silný inhibitor spektrometrického signálu. Modifikáciou tohto postupu na dvojkrokový, s použitím a bez použitia chladiča, bola dosiahnutá dobrá výťažnosť a presnosť.

Rozklad použitím EPA metódy 245,5 (lúčavka kráľovská) využili Kingston a kol.⁶⁶ pre stanovenie celkovej ortuti pomocou FIMS v sedimente.

Použitie rozkladu za zvýšeného tlaku umožňuje značne skrátiť čas analýzy, nakoľko mnohé vzorky je možné rozložiť za 2-3 hodiny. K hlavným výhodám rozkladu v porovnaní s mokrou mineralizáciou patrí zvýšená reakčná rýchlosť (vplyvom zvýšeného tlaku a teploty), možnosť použitia malých objemov kyselín (zníženie hodnoty slepeho pokusu) a zabránenie strát analytu. K bežne používaným oxidačným činidlám patrí HNO_3 (cit.^{69,70}) a $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ (cit.⁶⁷).

Nedávno vyvinutý mikrovlnný rozklad umožňuje rozloženie vzoriek pôd, sedimentov a kalov za niekoľko minút⁷¹⁻⁷³. Bulska a kol.⁷¹ vo svojej práci porovnávali vhodnosť použitia rôznych kyselín (HCl , HNO_3 a lúčavka kráľovská) na mikrovlnný rozklad pod pred stanovením celkového obsahu ortuti metódou CV AAS. Na rozklad štandardného referenčného materiálu pôdy bol použitý uzatvorený mikrovlnný systém, pričom stanovené výsledky

ukázali, že pri použití redukčného činidla SnCl_2 a vyhodnotení obsahu z kalibračnej krivky je stanovený obsah silne závislý od použitej kyseliny. Po rozklade s HCl bola výťažnosť iba 25 % a po rozklade s HNO_3 81 %. Pri použití NaBH_4 boli výsledky v dobrej zhode s certifikovanou hodnotou pre všetky použité kyseliny a oba spôsoby vyhodnotenia.

Stanovenie celkovej ortuti priamo v zhomogenizovaných vzorkách umožňuje jednúčelový atómový absorbný spektrometer TMA-254 (cit.⁶⁷) a tiež aj jeho novšia verzia AMA-254. Moskál'ová a Žemberyová⁶⁷ použili tento prístroj na stanovenie celkového obsahu ortuti vo vybraných pôdach Slovenska, pričom obsahy stanovené technikou TMA boli v dobrej zhode s výsledkami získanými technikou MHS-1 po rozklade vzoriek za zvýšeného tlaku.

Ďalšou technikou, ktorá umožňuje stanoviť celkovú ortuť priamo vo vzorkách, je zavedenie pevnej vzorky priamo do atomizátora^{69,74}. Táto technika, ktorá umožňuje zavedenie pevnej vzorky priamo do atomizátora atómového absorbného spektrometra, spája v sebe výhody pevného a kvapalného vzorkovania. Suspenzia jemne zhomogenizovanej vzorky (veľkosť častíc < 20 μm) vo vhodnom rozpúšťadle sa dávkuje priamo do elektrotermického atomizátora^{69,74}.

Karadjova a kol.⁶⁹ porovnali výsledky získané pomocou zavedenia pevnej vzorky priamo do atomizátora s výsledkami po tlakovom rozklade HNO_3 . Suspenziu vzorky pripravili v 6 % HCl /2 % HNO_3 /4 % H_2O_2 , pričom prídavok 0,5 % Tritonu X-100 zabránil zrážaniu suspenzie. Výsledky stanovenia získané oboma metodami boli v dobrej zhode s výsledkami získanými metódou studených pár. Detekčný limit pri použití zavedenia pevnej vzorky priamo do atomizátora bol 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Bermejo-Barrera a kol.⁷⁴ použili na dávkovanie do elektrotermického atomizátora vodnú suspenziu sedimentu s prídavkom Tritonu X-100. Získaná kalibračná závislosť bola lineárna do 40 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a stanovený detekčný limit bol 23 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$.

Použitie techniky ETAAS pre stanovenie celkového obsahu ortuti by mohlo viesť k neuspokojivým výsledkom vzhľadom na vysokú prchavosť elementárnej ortuti a tiež vzhľadom na redukčné vlastnosti materiálu kvety. Tento nedostatok do značnej miery odstraňuje použitie chemických modifikátorov^{69,70,72,74}, pyrolytických kviet a tiež použitie zavedenia pevnej vzorky priamo do atomizátora⁶⁹. Chemické modifikátory zvyšujú tepelnú stabilitu ortuti, pričom pre správne stanovenie ortuti ETAAS je nevyhnutné stabilizovať ortuť počas sušenia a pyrolýzy vzorky. Často používanými modifikátormi sú zlúčeniny Pd (cit.^{69,70,72,75}) (PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$), prípadne zmes Pd s iným prvkom⁷⁰. Použitie Pd umožňuje zvýšiť teplotu pyrolýzy na 200 °C.

Karadjova a kol.⁶⁹ uvádzajú, že stabilizujúci efekt PdCl_2 , tioacetamidu a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ je silne závislý od koncentrácie a obsahu kyselín vo vzorke. Podľa autorov najlepší stabilizujúci efekt na stanovenie ortuti technikou ETAAS vo vzorke po rozklade HNO_3 má thioacetamid. Pri týchto podmienkach je možno použiť teplotu pyrolýzy 230 °C.

Welz a kol.⁷⁰ skúmali stabilizujúci efekt zmesi $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, ako aj $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ samotného. Zistili, že nie je rozdiel medzi stabilizujúcim efektom samotného Pd a jeho zmesi s $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Skúmali tiež niekoľko modifikácií postupu stanovenia (zmiešavanie vzorky a modifikátora pred nadávkovaním, vyredukovanie Pd na platforme a kombináciu oboch). Pre rutinné analýzy bolo najvýhodnejšie jednorazové nadávkovanie 15 μg Pd a jeho vyredukovanie na povrchu platformy. Tento postup umožnil zvýšiť teplotu pyrolýzy na 450 °C a bol postačujúci pre 40 stanovení ortuti, pri ktorých kveta nebola vyhrievaná na teplotu vyššiu ako 1500 °C. Straty ortuti po uvedenom počte stanovení predstavovali 5 %.

Mnohé prekoncentračné postupy na stanovenie celkovej ortuti využívajú jej schopnosť tvoriť s niektorými prvkami (Ag, Au, Pt) amalgám. Pri stanovení ortuti technikou CVAAS je výhodné ortuť po redukcii s SnCl_2 alebo NaBH_4 zachytiť na amalgáme^{73,75} a následne termicky uvoľniť do meracích kviet.

Obsah metylortuti v sedimentech zvyčajne nepresahuje 1,5 % z celkového obsahu ortuti. Jej uvoľnenie zo vzoriek však často predstavuje dosť vážny problém, nakoľko zlúčeniny prítomné v sedimentoch, pôde a kaloch sú schopné viazať organooruťnaté zlúčeniny. Použitie kyseliny chlorovodíkovej umožňuje uvoľniť ortuť z týchto väzieb.

Špeciálna analýza zlúčenín ortuti v týchto materiáloch je založená hlavne na extrakčných postupoch⁷⁶⁻⁷⁸. Extrakcia pôd, sedimentov a kalov rôznymi činidlami a následné stanovenie ortuti v pripravených extrakčných činidlách umožňuje odhadnúť rozpustný podiel a tiež podiely viazané na rôzne zložky pôdy alebo sedimentu.

Mnohé analytické metódy na stanovenie metylortuti sú založené na extrakcii zhomogenizovaných a okyslených vzoriek benzénom alebo toluénom⁷⁷.

Sakamoto a kol.⁷⁸ extrahovali organicky viazanú ortuť chloroformom. Vo zvyšku po extrakcii pomocou 0,05 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ H_2SO_4 extrahovali HgO . Na extrakciu HgS použili 3 % NaCl v 1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCl v prítomnosti Cu_2Cl_2 . Všetky extrakty analyzovali CV AAS, pričom získaná výťažnosť pre organicky viazanú ortuť bola 99,9 %, pre HgO 99,5 % a pre HgS 98,2 %.

Tabuľka II

Detekčné limity ortuti stanovené v pôdach, sedimentoch a kaloch po rozklade metódami AAS

Použitý rozklad	Detek. limit	Metóda	Lit.
WD ^a	4 $\mu\text{g.l}^{-1}$	FIMS	66
HPD ^b	0,05 $\mu\text{g.l}^{-1}$	CV AAS	68
HPD ^b	0,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$	ETAAS	69
ST ^c	0,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$	ETAAS	69
HPD ^b	0,1 ng (ch.m.) ^e	ETAAS	70
MWD ^d	0,05 $\mu\text{g.l}^{-1}$	FIMS	71
ST ^c	23 ng.g ⁻¹	ETAAS	74

^aWD - mokrá mineralizácia, ^bHPD - rozklad za zvýšeného tlaku, ^cST - zavedenie pevnej vzorky priamo do atomizátora, ^dMWD - mikrovlnný rozklad, ^ech.m. - charakteristická hmotnosť

Ďalší postup na oddelenie organických zlúčenín ortuti zo sedimentov je založený na destilácii s vodnou parou⁷⁹.

Padberg a kol.⁷⁶ porovnali výsledky získané po extrakcii metylortuti zo vzoriek štandardných referenčných materiálov s HCl a destilácii s vodnou parou. Získané výsledky boli v dobrej zhode s certifikovanými hodnotami.

Rovnako ako vo vzorkách vôd je špeciácia a stanovenie zlúčenín ortuti v pôdach, sedimentoch a kaloch často založená na spojení plynovej⁷⁷ prípadne kvapalinovej⁷⁷ chromatografie s atómovou absorpčnou spektrometriou ako detekčnou metódou.

Bombach a kol.⁷⁵ na špeciáciu zlúčenín ortuti použili tepelné vyparovanie. Kvantitatívne uvoľnenie $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, HgCl_2 , HgO , HgSO_4 , HgS , $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ zo vzoriek pôdy a riečneho sedimentu je možné už pri teplote nižšej ako 400 °C, teda bez rozkladu organickej hmoty. Ortuť uvoľnená zo vzoriek bola meraná kontinuálne po prekoncentracii na zlate metódou CV AAS. Získané výsledky boli v zhode s certifikovanými hodnotami referenčného materiálu.

V tabuľke II sú zhrnuté detekčné limity a použité rozklady pre stanovenie celkovej ortuti v pôde, sedimentoch a kaloch.

4. Vzduch

Niektoré zlúčeniny ortuti prítomné v pôde a vode môžu byť pomaly transformované na prchavé a tak vstupovať do atmosféry. Príkladom je reakcia metylortuti a dimethylortuti,

vzniknutých pri metylačných procesoch, s H_2S za vzniku nerozpustného $\text{CH}_3\text{S-HgCH}_3$, ktorý stúpa k povrchu vody a prchá do atmosféry. V atmosfére sa opäť rozloží na elementárnu ortuť. Rovnako môžu z pôdy a vody prchať aj Hg^0 a $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, pričom $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ vo vzduchu podlieha degradácii na Hg^0 . Pri prírodných podmienkach je uvoľňovanie Hg^0 zrejme hlavne v blízkosti ložísk ortuti, čo sa prejaví jej zvýšeným obsahom vo vzduchu⁸⁰.

Rovnako ako ortuť uvoľnená z primárnych zdrojov aj ortuť uvoľnená pri činnosti človeka (priemysel, energetika, spaľovne) je prevažne v elementárnej forme⁸¹. Vo všeobecnosti sa predpokladá, že v atmosfére je ortuť zastúpená najmä vo forme Hg^0 , pričom jej rezistentný čas je viac ako jeden rok⁻. Elementárna ortuť môže v atmosfére podliehať oxidácii, ku ktorej v značnej miere prispievajú znečisťujúce látky z priemyselných oblastí ako napríklad ozón⁸³.

Koncentrácia ortuti v neznečistených oblastiach je rádovo 2–10 ng.l^{-1} , zatiaľčo v blízkosti závodov emitujúcich Hg a v priemyselných oblastiach je 5-krát vyššia⁸⁰.

Stanovenie celkovej ortuti vo vzduchu pomocou amalgamačnej techniky a CV AAS popísali Frech a kol.⁸⁴. Vo svojej práci študovali použitie rôznych vzácnych kovov ako amalgamátorov, pričom najvyššie výťažnosti získali pri použití Au/Pt.

Prenosný analyzátor na stanovenie ortuti vo vzduchu vyvinuli Livardjani a kol.⁸⁵ Vzorku vzduchu injektovali do prúdu nosného plynu, ktorý prechádzal cez premývačku s kyselinou HNO_3 a H_2SO_4 (1:1) a 10 % SnCl_2 . Uvoľnená ortuť potom prechádzala do meracej cely. Analyzátor bol použitý pri analýze vzduchu v zubných ordináciách a tiež aj na analýzu vzduchu vydychovaného pacientom. Dosiahnutý detekčný limit bol nižší ako 0,5 $\mu\text{g.m}^{-3}$ ortuti.

Spojenie HPLC/CV AAS na špeciáciu a stanovenie zlúčenín ortuti využili Schickling a Broekaert⁸⁶. HgCl_2 , $(\text{CH}_3)\text{HgCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Hg}(\text{OOCCH}_3)$ a $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ separovali reverzno-fázovou HPLC s použitím gradientovej elúcie. Pred stanovením ortuti metódou CV AAS organické ligandy rozložili pomocou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Detekčný limit pri použití prietokového systému bol 10 ng.ml^{-1} .

Jiang a kol.⁸⁷ použili na separáciu a stanovenie $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Hg}$, CH_3HgCl , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{HgCl}$ kombináciu GC/AAS. Dve paralelne spojené kolóny spojili s pyrolyzérrom a uvoľnenú ortuť následne stanovili AAS pri 253,7 nm.

LITERATÚRA

1. Craig J. P.: *Organometallic Compounds in the Environment*. Longman, Leicester 1986.

2. Merian E.: *Metals and Their Compounds in the Environment*. VCH, Weinheim 1991.
3. Jensen S., Jernelöv A.: *Nature (London)* 223, 753 (1969).
4. Rogers R. D.: *J. Environ. Qual* 6, 463 (1977).
5. Berlin M., v knihe: *Toxicology of Metals*, Vol. II. Environmental Health Effects Research Series, U.S. Environmental Protection Agency, 1977.
6. Bencko V., Cikrt M., Lener J.: *Toxické kovy v pracovním a životním prostředí člověka*. Avicenum, Praha 1984.
7. Pettersson C, Bishop K., Lee Y. H., Allard B.: *Water, Air, Soil Pollut.* 80, 971 (1995).
8. Tölgyessy J.: *Chémia, biológia a toxikológia vody a ovzdušia*. Veda, Bratislava 1989.
9. Hatch W. R., Ott W. L.: *Anal. Chem.* 40, 2085 (1968).
10. Korenaga T., Izawa M., Noguchi H., Takahashi T.: *Bunseki Kagaku* 41, 17 (1992); *Chem. Abstr.* 116, 113216g (1992).
11. Munaf E., Takeuchi T., Ishii D., Haraguchi H.: *Anal. Sci.* 7, 605(1991).
12. Zhu L. Z., Lu J., Le X. C: *Mikrochim. Acta* 111, 207 (1993).
13. Munaf E., Haraguchi H., Ishii D., Takeuchi T.: *Sci. Total Environ.* 99, 205 (1990).
14. Munaf E., Haraguchi H., Ishii D.: *Anal. Chim. Acta* 235, 399(1990).
15. Munaf E., Haraguchi H.: *Anal. Chim. Acta* 243, 247 (1991).
16. Yamada E., Yamada T., Sato M.: *Anal. Sci.* 8, 863 (1992).
17. Hu G. L.: *Lihua Jianyan, Huaxue Fence* 31, 366 (1995); *Anal. Abstr.* 58, 4H80 (1996).
18. Munaf E., Takeuchi T., Haraguchi H.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 342, 154 (1992).
19. Hanna C. P., Tyson J. F., Mc Intosh S.: *Anal. Chem.* (55,653(1993).
20. Baxter C. D., Frech W.: *Anal. Chim. Acta* 236, 377 (1990).
21. Hanna C. P., Mc Intosh S.: *At. Spectrosc.* 16, 106 (1995).
22. Campbell B. M., Kanert A. G.: *Analyst* 117, 121 (1992).
23. Welz B., Tsalev D. L., Sperling M.: *Anal. Chim. Acta* 2(57,91 (1992).
24. Falter R., Scholer H. F.: *J. Chromatogr. A* 675, 253 (1994).
25. El-Defrawy M.: *Analisis* 21, 91 (1993).
26. Szymd E., Baranowska I.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 350, 178(1994).
27. Munaf E., Goto M., Ishii D.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 334, 115 (1989).
28. Bermejo B. P., Moreda P. J., Moreda P. A., Bermejo B. A.: *Mikrochim. Acta* 124, 111 (1996).
29. Tan Y., Momplaisir G. M., Jin W., Marshall W. D.: *J. Anal. At. Spectrom.* 9, 1153 (1994).
30. Ružička J., Hansen H. E.: *Anal. Chim. Acta* 78, 145 (1975).
31. Mc Intosh S.: *At. Spectrosc.* 14, 47 (1993).
32. Baasner J.: *Labor Praxis* 19, 32 (1995).
33. Mc Intosh S., Baasner J., Grosser Z. A., Hanna C. P.: *At. Spectrosc.* 75, 161 (1994).
34. Le Bihan A., Cabon J. Y.: *Talanta* 37, 1119 (1990).
35. Mateeva N., Arpadzhan S., Deligeorgiev T., Miteva M.: *Analyst* 777, 1599(1992).
36. Xiang Y. F., Wen Z. Y., Xu Z. G., Xu D. R.: *Fenxi Huaxue* 24, 866 (1996); *Anal. Abstr.* 58, 12H84 (1996).
37. Shimizu T., Ohya K., Shijo Y.: *Bunseki Kagaku* 43, 971 (1994); *Chem. Abstr.* 722, 16689e (1995).
38. Keneway I. M., El-Defrawy M., Khalil M. S., El-Said K.S.: *Analisis* 20, 561 (1992).
39. Streško V., Polakovičová J., Kubová J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 9, 1173 (1994).
40. García F. M., García P. R., García B. N., Sanz-Medel A.: *Talanta* 41, 1833(1994).
41. Liang L., Bloom S. N.: *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 591 (1993).
42. Anon.: *LaborPraxis* 20, 42 (1996).
43. Baxter C.D., Frech W.: *Anal. Chim. Acta* 225, 175 (1989).
44. Hanna P.C., Haigh E. P., Tyson F. J., Mc Intosh S.: *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 585 (1993).
45. Baeyens W., Leermakers M.: *J. Anal. At. Spectrom.* 4,635(1989).
46. Madrid Y., Cabrera C, Perez-Corona T., Cámara C: *Anal. Chem.* 67, 750(1995).
47. Magos L.: *Analyst* 96, 847(1971).
48. Li H., Gao H., Liu Y.: *Fenxi Shiyanshi* 9, 72 (1990); *Anal. Abstr.* 53, 9H41 (1991).
49. Daniels R. S., Wigfield D.C.: *Sci. Total Environ.* 89, 325(1989).
50. Magos L., Cernik A. A.: *Br. J. Ind. Med.* 26, 144 (1969).
51. Moskáľová M., Žemberyová M.: *XIII. seminár atómovej spektrochémie, Zborník, str. 270, Podbanské 1996.*
52. Harrison M.R., Rapsomanikis S.: *Environmental Analysis using Chromatography Interfaced with Atomic Spectroscopy*. Ellis Horwood, Chichester 1989.

53. Stoeppler M., Burow M., May K., Padberg S., Kloster G.: *Mikrochim. Acta* **109**, 107 (1992).
54. Aizpún B., Fernández L. M., Blanco E., Sanz-Mendel A.: *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 1279 (1994).
55. Falter R., Scholer H. F.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* **355**, 34 (1995).
56. Wu C.J.: *Spectrosc. Lett.* **24**, 681 (1991).
57. Sarzanini C., Sacchero G., aceto M., Abollino O., Mentasti E.: *J. Chromatogr.* **626**, 151 (1992).
58. Hutta M., Moskářová M., Žemberyová M., Foltin M.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **208**, 403 (1996).
59. Sarzanini C., Sacchero G., aceto M., Abollino O., Mentasti E.: *Anal. Chim. Acta* **284**, 661 (1994).
60. Rapsomanikis S., Craig J.P.: *Anal. Chim. Acta* **248**, 563 (1991).
61. Emteborg H., Sinemus H. W., Radziuk B., Baxter D.C., Frech W.: *Spectrochim. Acta Part B* **51B**, 829 (1996).
62. Fergusson J. E.: *The Heavy Elements. Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, Oxford 1990.
63. Beneš S., Pabianová J.: *Přirozené obsahy, distribuce a klasifikace prvků v půdách*. VŠZ, Praha 1987.
64. Kuldvere A.: *Analyst* **775**, 559 (1990).
65. Landi S., Fagioli F.: *Anal. Chim. Acta* **298**, 363 (1994).
66. Kingston J. K., Mc Intosh S.: *At. Spectrosc.* **16**, 115 (1995).
67. Moskářová M., Žemberyová M.: *Chem. Papers* **57**, 273 (1997).
68. Araujo K., Colina M., Mazurek R., Delgado J., Ledo H., Gutierrez E., Herrera L.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* **355**, 319 (1996).
69. Karadjova I., Mandjukov P., Tsakovsky S., Simeonov V., Stratis J. A., Zachariadis G. A.: *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 1065 (1995).
70. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi R. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 499 (1992).
71. Bulska E., Kandler W., Hulanicki A.: *CANAS'95 Colloquium Analytische Atom-spektroskopie, Bodensee-werk Perkin-Elmer, str. 601, Überlingen 1996*.
72. Bulska E., Kandler W., Paslawski P., Hulanicki A.: *Mikrochim. Acta* **779**, 137 (1995).
73. Ombaba J. M.: *Microchem. J.* **53**, 195 (1996).
74. Bermejo-Barrera P., Moreda-Pineiro J., Moreda-Pineiro A., Bermejo-Barrera A.: *Anal. Chim. Acta* **296**, 181 (1994).
75. Bombach G., Bombach K., Klemm W.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* **350**, 18 (1994).
76. Padberg S., Burow M., Stoeppler M.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* **346**, 686 (1993).
77. Wilken R. D.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* **342**, 795 (1992).
78. Sakamoto H., Tomiyasu T., Yonehara N.: *Anal. Sci.* **8**, 35 (1992).
79. Nagase H., Ose Y., Sato T., Mitani K., Ishikawa T.: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **7**, 285 (1980).
80. Alloway B. J.: *Heavy Metals in Soils*. Thomson Litho, Scotland 1990.
81. Matheson D. H.: *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment* (Nriagu J. O., ed.). Elsevier, Amsterdam 1979.
82. Lindquist O., Jernelöv A., Johansson K., Rodhe H.: *Mercury in the Swedish Environment*. National Swedish Environment Protection Board, Report SNV PM 1816, 1984.
83. Iverfeldt A., Lindquist O.: *Atmos. Environ.* **20**, 1567 (1986).
84. Frech W., Baxter D. C., Dyvik G., Dybdahl B.: *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 769 (1995).
85. Livardjani F., Heimburger R., Leroy M. J. F., Jaeger A., Lugnier A. A.: *Analisis* **23**, 392 (1995).
86. Schickling C., Broekaert J. A.: *Appl. Organometal. Chem.* **9**, 29 (1995).
87. Jiang G., Ni Z., Wang S., Han H.: *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 315 (1989).

M. Zavadská^a and M. Žemberyová^b (^a*Chemical Institute, Faculty of Science, Comenius University*, ^b*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Determination and Speciation of Organomercurials in Environmental Samples by AAS**

AAS technique applications for the determination of organomercurials in environmental samples (water, soil, sediment, sludge and air) are reviewed. The decomposition techniques used for sample treatment prior to the determination of total mercury by AAS technique are described. The speciation procedures for organomercurials by selective extraction, biological and chemical speciation and combination of separation techniques (GC, HPLC, IC) with AAS techniques for speciation of organomercurials in environmental samples have been presented.