

STABILIZACE STANDARDNÍCH ROZTOKŮ PRO STANOVENÍ RTUTI METODOU AAS

VLASTA ŠTEFANIDESOVÁ^a, JANA SEIDLEROVÁ^a
a PAVLÍNA DVORSKÁ^b

^aCentrální analytická laboratoř, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, tř. 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava,
^bBochemie, s.r.o., Lidická 326, 735 81 Bohumín
e-mail: vlasta.stefanidesova@vsb.cz, jana.seidlerova@vsb.cz,
pavlina.dvorska@bochemie.cz

Došlo dne 14.III.2001

Klíčová slova: Stanovení rtuti, stabilizace, standardní roztok, AMA 254

Úvod

Okamžitá analýza vzorků přímo na místě odběru je prakticky proveditelná pouze v málo případech. Většina vzorků musí být dopravena do laboratoře k následné analýze, nebo se uchovávají jako srovnávací vzorek. K uchování jakosti (povahy, složení) vzorku se používají vhodné konzervační metody (chemická fixace). Snížení biochemické látkové přeměny se zajišťuje tepelným ošetřením vzorku nebo ochlazením. Rtuť se ve všech typech vod obvykle vyskytuje ve velmi nízkých koncentracích. Např. povrchová voda i v neznečištěných oblastech obsahuje přibližně 20 ng.l⁻¹ rtuti, podzemní voda 10–50 ng.l⁻¹ a vody řek protékajících průmyslovými oblastmi mohou obsahovat až 1 µg.l⁻¹ rtuti¹. Také v půdách se Hg vyskytuje ve velmi nízkých koncentracích² a zbytková rtuť se ve vyluzích velmi obtížně analyzuje.

Doporučené konzervační postupy pro stanovení rtuti ve vodách, ve vodných vyluzích a pro stabilizaci standardních roztoků se různí. Již zrušená norma ČSN 830520: Fyzikální a chemický rozbor pitné vody, část 2, doporučovala vzorek konzervovat 5 ml HNO₃ na 1 litr vzorku. Kalibrační standardy měly být připraveny vždy čerstvé, bez konzervace³. Postupy uvedené v ČSN 830530: Fyzikální a chemický rozbor povrchové vody, část 43 a ČSN 830540: Chemický a fyzikální rozbor odpadních vod, část 24 se shodují s již uvedenou ČSN 830520 (cit.^{4,5}). Fiedler a Rösler doporučují stabilizovat vzorky 10 ml H₂SO₄ a 20 ml 0,05% roztoku KMnO₄ na 1 litr vody⁶. V takto konzervovaném vzorku by se neměla koncentrace změnit po dobu jednoho měsíce. Norma ČSN EN 1483: Jakost vod – Stanovení rtuti požaduje stabilizaci standardů tzv. stabilizačním roztokem, který se připraví z dichromanu draselného, kyseliny dusičné a vody (5 g dichromanu draselného se rozpustí v 500 ml kyseliny dusičné a roztok se zředí vodou na 1000 ml). Roztoky standardů s koncentrací 100 µg.l⁻¹ a nižší se připravují vždy čerstvé v den použití⁷. Roztoky standardů s koncentrací 1 mg.l⁻¹ a vyšší jsou stabilní nejméně po dobu jednoho týdne. 1 litr odebraného vzorku se konzervuje 10 ml tohoto konzervačního roztoku.

Výrobce jednocelového atomového absorpčního spektrofotometru AMA 254, (Fa ALTEC, Praha) doporučuje kon-

zervovat standardní roztoky třemi způsoby: a) kyselinou dusičnou (5 ml.l⁻¹ roztoku), b) směsí kyseliny dusičné s kyselinou chlorovodíkovou (5 ml kyseliny dusičné a 5 ml kyseliny chlorovodíkové na 1 litr roztoku) nebo c) roztokem dichromanu draselného v kyselině dusičné a chlorovodíkové (5 ml kyseliny dusičné, 5 ml kyseliny chlorovodíkové a 5 ml 1% dichromanu draselného na 1 litr roztoku). Standardy s koncentrací větší než 1 mg.l⁻¹ by měly být stabilní po dobu jednoho měsíce, standardy s nižší koncentrací by měly vykazovat stabilní hodnoty po dobu jednoho týdne⁸.

Experimentální část

K přípravě standardních roztoků byl použit základní roztok dusičnanu rtuťnatého o koncentraci $c = 1000 \pm 2 \text{ mg.l}^{-1}$ rtuti vyrobený firmou Merck. Pracovní kalibrační roztoky byly připraveny postupným ředěním základního roztoku (0,02; 0,01; 0,005 a 0,002 mg.l⁻¹) a zároveň byl připraven roztok s nulovým obsahem rtuti. K přípravě stabilizačních roztoků byly dále použity: konc. kyselina chlorovodíková čistoty p.a., konc. kyselina dusičná čistoty p.p., konc. kyselina sírová čistoty p.a., tuhý dichroman draselný čistoty p.a. k přípravě 1% roztoku, tuhý manganistan draselný čistoty p.a. k přípravě 0,05% roztoku a destilovaná voda. Standardní roztoky o pěti různých koncentracích byly postupně stabilizovány stabilizačními činidly, jak je uvedeno v tabulce I. Koncentrace takto připravených standardních roztoků byla změřena okamžitě po jejich přípravě a poté po uplynutí jednoho týdne atomovým absorpčním spektrometrem AMA 254.

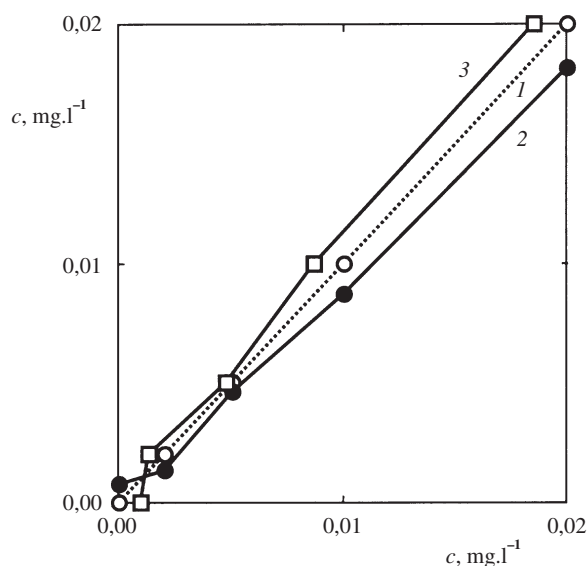
Tabulka I
Přehled použitých stabilizačních činidel

I	1 ml konc. HNO ₃ na 100 ml roztoku
II	1 ml konc. HNO ₃ , 1 ml konc. HCl, 1 ml K ₂ Cr ₂ O ₇ (1%) na 100 ml roztoku
III	1 ml konc. H ₂ SO ₄ , 1 ml KMnO ₄ (0,05%) na 100 ml roztoku
IV	1 ml stabilizačního roztoku (ČSN EN 1483) na 100 ml roztoku

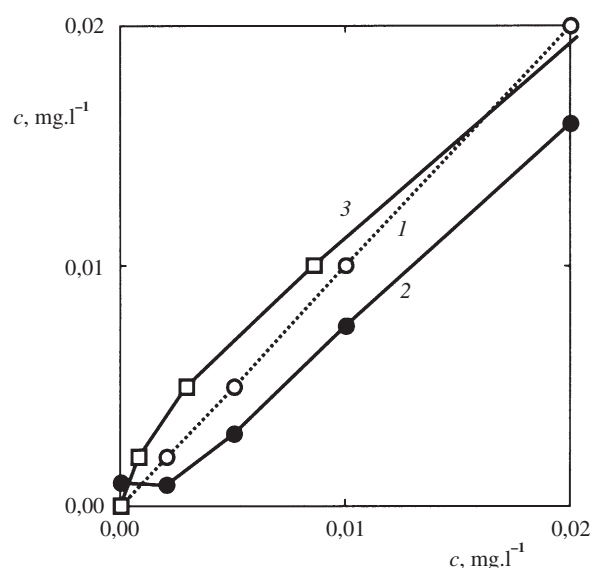
Výsledky a diskuse

Výpočet intervalu spolehlivosti a vyloučení odlehlých výsledků pro všechny naměřené hodnoty bylo provedeno podle testu Diena-Dixona⁹. Grafická Youdenova metoda pro porovnání výsledků získaných dvěma metodami podle¹⁰ byla použita ke srovnání výsledků získaných bezprostředně po přípravě standardních roztoků a po uplynutí jednoho týdne. Výsledky jsou uvedeny na obr. 1–4.

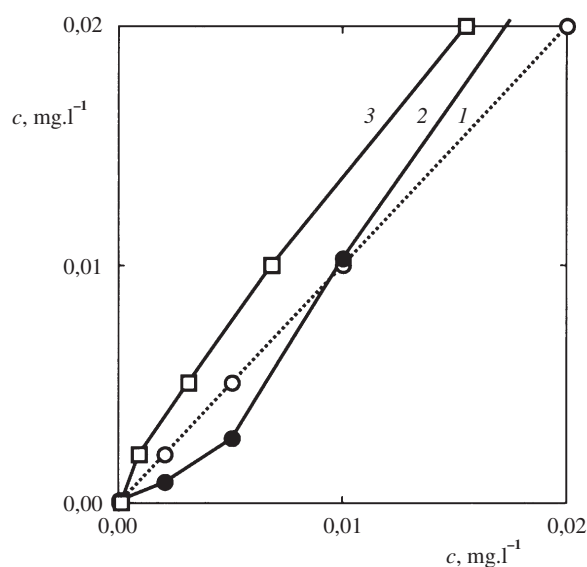
Z grafického zpracování výsledků ověřování stability koncentrace rtuti v závislosti na použitém stabilizačním činidle vyplývá, že nejvhodnějším stabilizačním činidlem je přídavek kyseliny dusičné, kyseliny chlorovodíkové a roztoku dichromanu draselného, jak doporučuje výrobce přístroje AMA 254 (obr. 1). Jako méně spolehlivá se jeví dříve používaná stabilizace kyselinou dusičnou (obr. 2) a též méně známá stabilizace kyselinou sírovou a roztokem manganistanu draselného



Obr. 1. Srovnání teoretické a naměřené koncentrace Hg při stabilizaci roztoku dichromanem draselným; 1 – teoretická koncentrace, 2 – koncentrace změřená okamžitě, 3 – koncentrace změřená po týdnu



Obr. 2. Srovnání teoretické a naměřené koncentrace Hg při stabilizaci roztoku kyselinou dusičnou; 1 – teoretická koncentrace, 2 – koncentrace změřená okamžitě, 3 – koncentrace změřená po týdnu

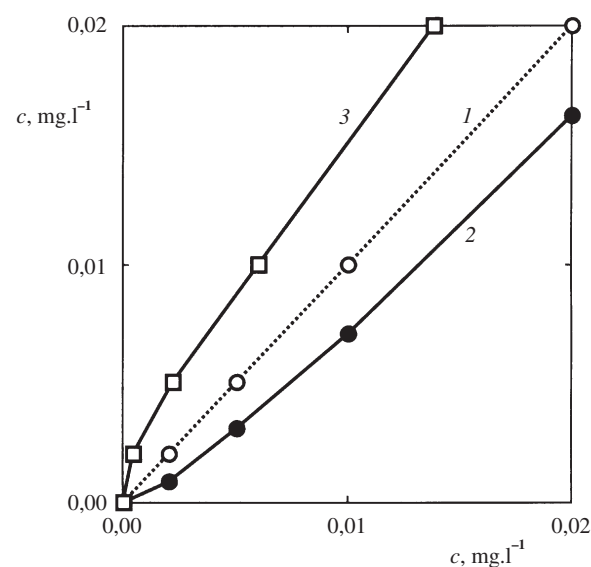


Obr. 3. Srovnání teoretické a naměřené koncentrace Hg při stabilizaci roztoku manganistanem draselným; 1 – teoretická koncentrace, 2 – koncentrace změřená okamžitě, 3 – koncentrace změřená po týdnu

(obr. 3). Také stabilizace standardních roztoků pro stanovení rtuti podle současně platné normy (obr. 4) není zcela ideální.

Závěr

Úkolem předložené práce bylo přispět k řešení problematiky týkající se stabilizace standardních roztoků ke stanovení rtuti metodou AAS. Z provedených experimentů vyplývá, že nejlepších výsledků bylo dosaženo při stabilizaci pomocí kyseliny dusičné, kyseliny chlorovodíkové a dichromanu drasel-



Obr. 4. Srovnání teoretické a naměřené koncentrace Hg při stabilizaci stabilizačním roztokem podle ČSN EN 1483; 1 – teoretická koncentrace, 2 – koncentrace změřená okamžitě, 3 – koncentrace změřená po týdnu

ného (stabilizace II v tabulce I), kdy hodnoty absorbance získané okamžitě po přípravě a hodnoty naměřené po týdnu vykazují nejlepší shodu. Stabilizace standardních roztoků rtuti kyselinou dusičnou podle dříve platné normy a stabilizace podle současně platné normy vykazují méně uspokojivé výsledky.

LITERATURA

1. Závadská M., Žemberyová M.: Chem. Listy 93, 91 (1999).
2. Beyermann K.: *Organická stopová analýza*. SNTL, Praha 1987.

3. ČSN 850520: Fyzikálně-chemický rozbor pitné vody (květen 1977).
4. ČSN 850530: Chemický a fyzikální rozbor povrchové vody (duben 1981).
5. ČSN 850540: Chemický a fyzikální rozbor odpadních vod (říjen 1985).
6. Fiedler H. J., Rösler H. J.: *Spurenelemente in der Umwelt*. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1987.
7. ČSN EN 1483: Jakost vod – Stanovení rtuti (srpen 1998).
8. Manuál k obsluze přístroje AMA 254. Altec, Praha 1996.
9. Eckschlager K.: *Chemometrie*. Karolinum, Praha 1991.
10. Eckschlager K., Horsák I., Kodejš Z.: *Vyhodnocování analytických výsledků a metod*. SNTL, Praha 1980.

V. Štefanidesová, J. Seidlerová, and P. Dvorská (*Central Analytical Laboratory, Technical University, Ostrava*):
Stabilisation of Standard Solutions for the Mercury Determination by AAS

Stability of standard solutions of mercury of concentrations lower than 0.02 mg.l^{-1} was examined using various stabilizing agents – HNO_3 , $\text{HNO}_3\text{-HCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1%), $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ (0.05%), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HNO}_3$. The Hg concentration in standard solutions was measured immediately after their preparation and after a week. The best results were obtained with $\text{HNO}_3\text{-HCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (1%).