



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

STANOVENÍ STOPOVÝCH MNOŽSTVÍ RTUTI VOLTAMETRICKY

DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF MERCURY BY VOLTAMMETRY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Veronika Hudzíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1866/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Studentka: **Veronika Hudzíková**
Studijní program: Aplikovaná analytická,
environmentální a forenzní chemie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Stanovení stopových množství rtuti voltametricky

Zadání bakalářské práce:

1. Literární rešerše na téma "Rtuť v životním prostředí".
2. Shrnutí analytických metod využitelných pro stanovení rtuti.
3. Optimalizace voltametrické metody s využitím scTRACE Gold elektrody pro stanovení rtuti.
4. Analýza reálných environmentálních vzorků; možnost studia vlivu metod rozkladu na analýzu.
5. Přehledné zpracování a zhodnocení získaných výsledků.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2023:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu.
Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Veronika Hudzíková
studentka

Ing. Veronika Řezáčová, Ph.D.
vedoucí práce

vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Táto bakalárska práca je zameraná na optimalizáciu podmienok voltametrického stanovenia ortuti vo vode. V teoretickej časti sú popísané základné charakteristiky ortuti ako chemického prvku, vplyv na životné prostredie a možné analytické metódy pre stanovenie s dôrazom na voltametriu. Experimentálna časť bakalárskej práce obsahuje popis optimalizácie podmienok analýzy, použité postupy a analýzu reálnych vzoriek.

ABSTRACT

This bachelor thesis concentrates on the optimization of conditions for voltammetric determination of mercury in water. The theoretical part describes fundamental characteristics of mercury as a chemical element, impact on the environment and possible analytical methods for determination with emphasis on voltammetry. The experimental part includes the description of the optimization of analysis conditions, applied methods and the analysis of real samples.

Kľúčové slová

ortuť, scTRACE Gold elektróda, voltametria, životné prostredie, voda, toxicita

Keywords

mercury, scTRACE Gold electrode, voltammetry, the environment, water, toxicity

HUDZÍKOVÁ, Veronika. *Stanovení stopových množství rtuti voltametricky*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/146549>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí . Vedoucí práce Veronika Řezáčová.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Táto práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej Vysokého učenia technického v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

POĎAKOVANIE

Veľká vďaka patrí vedúcej mojej bakalárskej práce Ing. Veronike Řezáčovej Ph.D., za odborný a ústretový prístup, všetok strávený čas a cennú pomoc pri tvorení bakalárskej práce.

OBSAH

1	ÚVOD.....	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ	8
2.1	Ortuť.....	8
2.1.1	Vlastnosti ortuti.....	8
2.1.1.1	Chemické vlastnosti	8
2.1.1.2	Fyzikálne vlastnosti.....	9
2.1.1.3	Toxické vlastnosti	9
2.1.2	Výskyt ortuti	9
2.1.2.1	Zlúčeniny ortuti.....	10
2.2	Ortuť v životnom prostredí	11
2.2.1	Ortuť v ovzduší	11
2.2.2	Ortuť vo vode.....	12
2.2.3	Ortuť v pôde.....	13
2.2.4	Ortuť v organizmoch	13
2.3	Metódy stanovenia ortuti	15
2.3.1	Atómová absorpčná spektrometria (AAS).....	15
2.3.1.1	Metóda generovania studených pár.....	15
2.3.1.2	Advanced Mercury Analyzer (AMA 254).....	16
2.3.2	Röntgenová fluorescenčná spektrometria (XRF).....	16
2.3.3	Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS).....	16
2.3.4	Voltametria	16
2.3.4.1	Voltametrická cela	17
2.3.4.2	Voltametrické elektródy	17
2.3.4.3	Polarizácia elektródy	18
2.3.4.4	Depolarizácia elektródy.....	18
2.3.4.5	Polarografia.....	18
2.3.4.6	Voltametria na tuhých elektródach	19
2.3.4.7	Elektrochemická rozpúšťacia voltametria (ERV).....	19
2.4	Základné parametre analytickej metódy.....	21
2.4.1	Medza detekcie (LOD)	21
2.4.2	Medza kvantifikácie (LOQ).....	21
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	22
3.1	Chemikálie	22

3.1.1	Aktivačný roztok.....	22
3.1.2	Elektrolyty	22
3.1.2.1	Elektrolyt podľa aplikačného listu	22
3.1.2.2	Elektrolyty pre posúdenie vplyvu na signál.....	22
3.1.3	Zásobné roztoky	23
3.2	Prístroje a pomôcky.....	23
3.3	Parametre merania.....	24
3.3.1	Aktivácia elektródy	24
3.3.2	Čistenie elektródy.....	24
3.3.3	Vlastné stanovenie ortuti	25
3.4	Kalibrácia.....	25
3.4.1	Príprava kalibračných roztokov	25
3.4.2	Príprava metódy štandardného prídavku	26
3.5	Vzorky	26
4	VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	27
4.1	Optimalizácia metódy.....	27
4.1.1	Vplyv elektrolytu	27
4.1.2	Vplyv pH	28
4.1.3	Vplyv času depozície.....	28
4.2	Kalibračná závislosť	29
4.3	Metóda kalibrácie štandardným prídavkom	30
4.4	Parametre metódy.....	30
4.4.1	Opakovateľnosť metódy.....	31
4.5	Analýza reálnych vzoriek	32
4.5.1	Modelová voda.....	32
4.5.2	Povrchová voda.....	33
4.5.3	Ďalšie analýzy.....	33
5	ZÁVER	34
	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	35
	ZOZNAM SKRATIEK	38
	ZOZNAM OBRÁZKOV	39
	ZOZNAM TABULIEK	39
	PRÍLOHA	40

1 ÚVOD

Ortuť patrí medzi prvky, ktoré svojimi špecifickými vlastnosťami už v minulosti fascinovali chemikov – alchymistov. S novými poznatkami o miere toxicity ortuti a jej vplyve na ľudský organizmus a životné prostredie je potreba monitorovania ortuti pomocou rôznych metód stanovenia čoraz podstatnejšia.

Hlavným problémom sú emisie ortuti do atmosféry, ktorých hlavným antropogénnym zdrojom je spaľovanie uhlia. Emisie vnikajú do všetkých zložiek životného prostredia. Pre schopnosť ortuti akumulovať sa sú rizikové najmä koncentrácie v akvatických systémoch. Ortuť sa cez potravinový reťazec dostáva až na taniere ľudí v podobe rýb či morských plodov. Toxické vlastnosti ortuti sa prejavujú vo všetkých jej formách. Najtoxickejšia je organicky viazaná ortuť, ktorá spôsobuje minamatskú chorobu.

Citlivé analytické metódy sú schopné merať stopové množstvá ortuti v rôznych matriciach. Pre stanovenie ortuti sa využívajú predovšetkým špecifické vlastnosti ortuti, medzi ktoré sa radí ochota tvoriť zliatiny s inými kovmi alebo prchavosť.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Ortuť

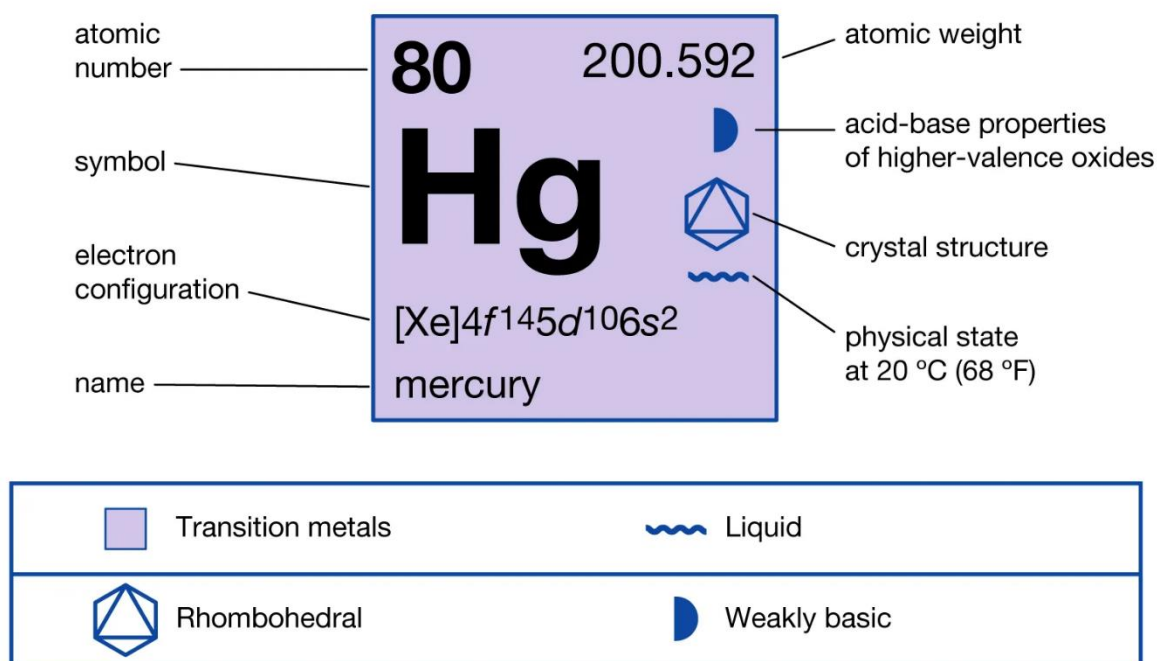
Ortuť patrí medzi chemické prvky periodickej sústavy prvkov (PSP). V PSP sa nachádza v 6. perióde a 12. skupine. Spolu s ostatnými prvkami 12. skupiny (zinok, kadmium, kopernícium) tvorí tzv. skupinu zinku. Historicky sa prvky tejto skupiny radia k prechodným kovom. Podľa definície IUPAC prechodnými kovmi nie sú, pretože majú úplne zaplnené d-orbitály. Zaplnené d-orbitály zabezpečujú stabilnú elektrónovú konfiguráciu a elektróny d-orbitálov sa nepodieľajú na tvorbe chemických väzieb [1].

2.1.1 Vlastnosti ortuti

2.1.1.1 Chemické vlastnosti

Ortuť patrí medzi prírodne sa vyskytujúce prvky so značkou Hg a protónovým číslom 80. Molárna hmotnosť činí $200,59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ortuť je ťažký ušľachtilý kov striebornej farby bez zápachu. Za normálnych podmienok je jediným kovom, ktorý sa nachádza v tekutom skupenstve. V pevnom skupenstve je ortuť kujná a ťažná. Je nehorľavá [2].

Mercury



© Encyclopædia Britannica, Inc.

Obrázok 1: Vlastnosti ortuti (prevzaté z [3])

Z elektrónovej konfigurácie $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$ vyplýva znížená variabilita väzobných možností ortuti. Typicky dochádza k odtrhnutiu elektrónu alebo elektrónov z s-orbitálu. Ortuť nadobúda oxidačný stupeň +II a +I v prípade dimérneho iónu Hg_2^{2+} [1].

Oxidačný stav ortuti nie je vyšší ako +II. Elektronegativita ortuti podľa Paulinga je rovná 2. Štandardný redoxný potenciál (Hg^{2+}/Hg) je kladný a činí 0,789V. Van der Waalsov atomický polomer má hodnotu 209 pm. Empirický atómový polomer má hodnotu 150 pm. Kovalentný atómový polomer má hodnotu 132 pm. Ortuť má 7 izotopov so stabilným polčasom rozpadu, ktoré sa voľne vyskytujú v prírode [2].

Veľmi ľahko tvorí zliatiny s väčšinou kovov (okrem železa). V kyseline jodovodíkovej (HI) sa rozpúšťa ortuť veľmi rýchlo. Reaguje s kyselinou dusičnou (HNO_3) za vzniku dusičnanu ortuťného alebo ortuťnatého za vývoja oxidu dusíka a vody. Pri zvýšenej teplote reaguje s koncentrovanou kyselinou sírovou (H_2SO_4) za vzniku síranu ortuťnatého, oxidu siričitého a vody. *Aqua regia* rozpúšťa ortuť na chlorid ortuťnatý. Ortuťnaté ióny s vodným roztokom amoniaku tvoria tzv. Millonovu zásadu so vzorcom $\text{Hg}_2\text{NOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1], [4].

Ortuť je slabým vodičom tepla a dobrým vodičom elektrického prúdu. Radí sa medzi supravodiče I. typu, tzv. mäkké supravodiče. Pre dosiahnutie supravodivosti vyžaduje zníženie teploty na teplotu blízku absolútnej nule. Teplota, pri ktorej ortuť prechádza do svojho supravodivého stavu je rovná 4,15K (-258,15°C) pre $\text{Hg} - \alpha$ a 3,95K (-178,15 °C) pre $\text{Hg} - \beta$ [5].

2.1.1.2 Fyzikálne vlastnosti

Hustota ortuti činí $13,54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pri teplote 25°C. Teplota topenia bola stanovená pri 234,32K (-38,83°C). Teplota varu bola stanovená na 629,88K (356,73°C). Kritický bod ortuti bol stanovený pri 1750K (1476,85°C) pri tlaku 172 MPa. Skupenské teplo topenia má hodnotu $2,29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Skupenské teplo varu má hodnotu $59,11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Tepelná kapacita ortuti činí $27,98 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Tlak pary činí 0,26 Pa pri teplote 20°C [2].

2.1.1.3 Toxické vlastnosti

Ortuť vykazuje toxické účinky na ľudské zdravie. Miera toxicity ortuti je závislá na rôznych faktoroch. Príkladom sú rozpustnosť a mobilita danej formy ortuti, spôsob intoxikácie, doba expozície alebo požitie množstvo ortuti. Inhalácia ortuťových pár alebo aerosolov prachových častíc elementárnej formy ortuti môže mať pre človeka fatálne následky, pretože negatívne vplýva na nervový, tráviaci a imunitný systém. Anorganické soli ortuti leptajú kožu a oči. Požitie anorganických solí vplýva na gastrointestinálny trakt a môže vyvolať otravu obličiek pri požití toxickéj dávky (0,2 – 1,0 g). Organická ortuť viazaná v metylortuti je toxickájšia než anorganické formy. Metylortuť nepriaznivo vplýva na centrálnu a periférnu nervovú sústavu. Symptómy spájané s intoxikáciou ortuťou sú nespavosť, bolesti hlavy a rôzne kognitívne či motorické dysfunkcie [6], [7].

2.1.2 Výskyt ortuti

Množstvo ortuti v zemskej kôre je odhadované na $8,5\cdot 10^{-2} \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Ortuť sa v prírode nachádza najčastejšie vo forme zlúčeniny HgS – sulfid ortuťnatý (cinabarit, rumelka). Ako čistý elementárny kov sa ortuť v prírode vyskytuje len veľmi vzácne [2].

Cinabarit je jasno červený sulfid ortuti. Je hlavným zdrojom pre získavanie elementárnej ortuti. Cinabarit a ortuť sa až do začiatku 20. storočia podieľali na ťažbe drahých kovov, pri ktorej bola využívaná vlastnosť ortuti tvoriť zliatiny s kovmi (najmä so zlatom). Pre svoju červenú farbu bol cinabarit používaný vo forme prášku ako pigment na zdobenie lakovaných predmetov (Chinese red) [8].

Najznámejšími baňami cinabaritu sú Almadén v Španielsku a slovinská Idrija. Obe mestá spadajú pod Svetové kultúrne dedičstvo UNESCO. Cinabarit sa nachádza aj na území Slovenska (viď obrázok 2) [9].



Obrázok 2: Cinabarit z východného Slovenska (prevzaté z [8])

2.1.2.1 Zlúčeniny ortuti

Ortuťné zlúčeniny

Ortuť má v ortuťných zlúčeninách oxidačné číslo +I a podobu dimérneho iónu Hg_2^{2+} . Ortuťový ión je diatomický – chemickou väzbou sú spojené dva atómy ortuti s rovnakým oxidačným číslom. Je stabilný. Vzniká redukciou ortuťnatých solí.

Ortuťnaté zlúčeniny

Oxid ortuťnatý (HgO) sa vyskytuje v prírode len vzácne v podobe minerálu s názvom montroydit. Umelo sa dá pripraviť pyrolýzou dusičnanu ortuťného alebo ortuťnatého, priamou reakciou ortuti s kyslíkom pri 300-350°C alebo zahrievaním zásaditého roztoku K_2HgI_4 .

Známymi ortuťnatými zlúčeninami sú sulfid ortuťnatý (HgS), ortuťnaté halogenidy, hemihaydrát dusičnanu ortuťnatého [$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$] a síran ortuťnatý (HgSO_4).

Oganoortuťné zlúčeniny

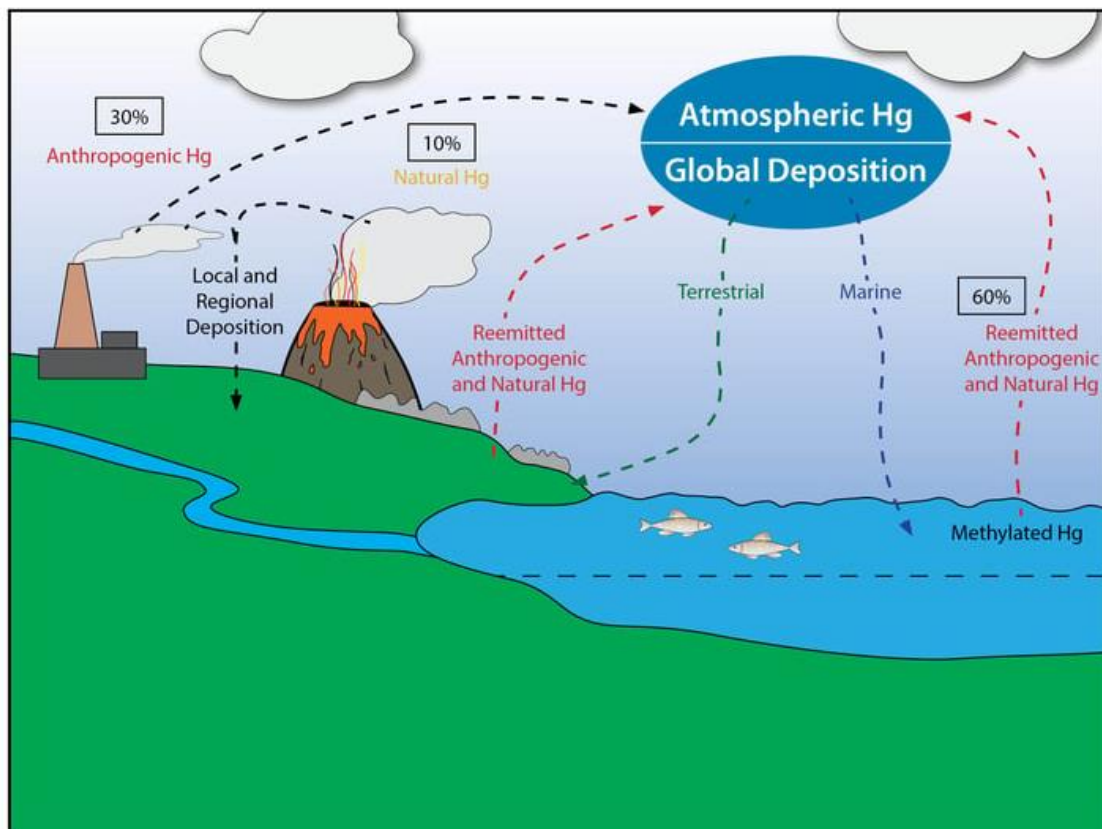
Dosiaľ neboli pripravené organoortuťné zlúčeniny.

Organoortuťnaté zlúčeniny

Ortuť má vďaka silnej polarizačnej schopnosti dvojmocných iónov snahu tvoriť kovalentné väzby. Dôsledkom je vysoký počet organokovových zlúčenín ortuti so všeobecným vzorcom RHgX a R_2Hg . Vznikajú reakciou chloridu ortuťnatého a Grignardových činidiel v určitých molárnych pomeroch. Organokovové zlúčeniny sú stabilné na vzduchu i vo vodnom prostredí [1].

2.2 Ortuť v životnom prostredí

Ortuť je prirodzene sa vyskytujúci toxický ťažký kov. V prírode sa môže vyskytovať ako nereaktívna elementárna ortuť (Hg^0), anorganická ortuť (napr. HgS) a organická ortuť (napr. MeHg). Cinabarit, najčastejšia forma rudy ortuti, je produktom sopečnej aktivity a zásaditých horúcich prameňov. Ortuť sa skrze prirodzené či antropogénne procesy dostáva do všetkých zložiek životného prostredia. V životnom prostredí je možné pozorovať osud ortuti cirkulujúcej medzi atmosférou, pôdou a vodou a jej bioakumuláciu a biomagnifikáciu v organizmoch. Kolobeh ortuti je dôsledkom rady fyzikálno-chemických procesov a premien, ktoré vplyvajú na chemické vlastnosti ortuti, jej environmentálny dopad a biologickú toxicitu. Zjednodušený geochemický cyklus ortuti je zobrazený na obrázku 3 [10], [11].



Obrázok 3: Zjednodušený geochemický cyklus ortuti (prevzaté z [12])

2.2.1 Ortuť v ovzduší

Prirodzené zdroje ortuti v atmosfére sú také zdroje, ktoré vznikajú pri prirodzených procesoch a nie sú ovplyvnené ľudským zásahom. Prirodzené zdroje sú dôvodom pozadovej koncentrácie atmosférickej ortuti. Medzi prirodzené zdroje emisií ortuti patria geotermálne procesy, sopečná aktivita, prchavosť oceánov a zvetrávanie hornín bohatých na ortuť.

Významným prirodzeným zdrojom ortuti je geotermálna a sopečná aktivita. Geotermálne pramene sú obohatené rôznymi kovmi (zlato, striebro, arzén) v dôsledku rozpustenia substrátových minerálov vysokou teplotou prameňov. Rozpustenie ortuti zabezpečuje jej transport, ktorý je riadený teplotou geotermálneho prameňa, pH hodnotou, redoxnými podmienkami a inými faktormi. Odhadované množstvo ortuti emitovanej do atmosféry z geotermálnej aktivity činí 60 ton ročne [10], [13].

Emisie ortuti v dôsledku sopečnej činnosti sú závislé na počte, geografickej polohe a erupzívnej fáze aktívnych sopiek. Elementárna ortuť je rozpustená horúcou lávou sopky za redukčných podmienok a emitovaná priamo do atmosféry. Odhad celkových emisií ortuti zo sopečnej činnosti sa pohybuje v intervale 1-700 ton za rok. Široký interval je spôsobený štúdiom rôznorodých sopiek líšiacich sa veľkosťou a intenzitou.

Prirodzenými zdrojmi ortuti sú aj tzv. hydrotermálne prieduchy. Tie vznikajú na rozhraniach tektonických dosiek, kde je možná vyššia pravdepodobnosť sopečnej aktivity. Vysoké teploty hydrotermálnych prieduchov dosahujúce hodnotu 400°C a tlaky dosahujúce 200 atmosfér spojené s redukčnými podmienkami vyluhujú elementárnu ortuť z minerálneho substrátu. Koncentrácie ortuti v okolí hydrotermálnych prieduchov sú až 1000x vyššie v porovnaní s okolitou oceánskou vodou. Odhadované množstvo ortuti vypustenej z hladín oceánov do atmosféry činí 456 ton ročne [10], [14], [15].

Antropogénne zdroje ortuti sú napríklad spaľovanie uhlia, dolovanie a tavenie rudy, spaľovanie ropy a plynu alebo spracovanie ropy. Pri týchto zdrojoch vzniká ortuť ako vedľajší produkt. Procesmi, pri ktorých je ortuť používaná úmyselne sú napríklad remeselná ťažba zlata amalgámovým spôsobom, likvidácia odpadov a používanie ortuti v chlóralkalickom priemysle. Zaujímavým, avšak minoritným antropogénnym zdrojom emisií ortuti, je uvoľnenie zo zubných výplní pri kremácii. Je odhadované, že v ľudských telách sa nachádza 1500 ton ortuti [16].

Spaľovanie uhlia má najväčší podiel na emisiách ortuti do ovzdušia, napriek jej relatívne nízkej koncentrácii v uhlí. Z globálneho hľadiska sa spaľuje uhlie v masívnych kvantitách (6,12 Tg v roku 2006), čo má za príčinu vysoké hodnoty emisií ortuti práve z tohto zdroja. Emisie, vznikajúce spracovaním ropy a spaľovaním plynu, majú na svedomí 10 ton emisií ortuti ročne. Princípiálne obsahujú ťažšie frakcie ropy vyššie koncentrácie ortuti. Zemný plyn obsahuje 0,01-5000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ortuti.

Ďalším zdrojom ortuti v ovzduší je získavanie ortuti z rudy. Ortuť sa z rudy získava extrakciou minerálov. Spracovaná ruda je podrobená rôznym fyzikálno-chemickým separačným procesom. Je zahrievaná na vysoké teploty, pri čom sa do ovzdušia dostáva elementárna ortuť. Množstvo emisií vzniknutých pri ťažbe ortuti je závislé na počiatocnom obsahu ortuti v rude. Množstvo atmosférických emisií z ťažby ortuti je odhadované na 430 ton ročne do ovzdušia a 114 ton ročne do vodných systémov [10].

2.2.2 Ortuť vo vode

Vodné prostredie predstavuje vhodné podmienky na množstvo chemických a biochemických procesov, ktoré určujú dané formy ortuti. Vo vode ortuť vykazuje afinitu k rozpustenej organickej hmote. V sladkovodných povrchových vodách sa ortuť nachádza výhradne viazaná na organické látky. V morských vodách sa ortuť môže viazať na vysoké množstvo rozpustených chloridov prítomné vo vode a tvoriť s nimi chlórkomplexy.

Vo vodnom prostredí sa ortuť nachádza vo viacerých formách, ktoré sú ovplyvňované oxidačno-redukčnými podmienkami prostredia. Dobré oxidačné podmienky sprevádza prítomnosť HgCl_4^{2-} a HgOH^- . V redukčných podmienkach prevládajú sírne formy ortuti ako HgS a CH_3HgHS . Forma ortuti vo vode je závislá aj od rozpustnosti danej zlúčeniny. Príkladom

nerozpustnej formy ortuti je $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Vo všeobecnosti sa ortuť v akvatickom prostredí nachádza ako dvojmocná.

Významnú rolu vo vodnom prostredí hrajú adsorpčné a desorpčné deje. Ortuť môže byť adsorbovaná na častice sedimentov na dne, čím sa stáva biodostupným zdrojom pre vodné organizmy. Atmosférickou depozíciou sa ortuť dostáva na hladinu oceánov. Vyššie koncentrácie ortuti boli zaznamenané napríklad na hladinách v Stredozemnom mori s hodnotou $2,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a severnej časti Atlantiku s hodnotou $2,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Na území ČR sa koncentrácia ortuti pohybuje v intervale $1\text{-}10 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ [17], [11].

2.2.3 Ortuť v pôde

Prirodzene sa ortuť nachádza v pôde po lesných požiaroch a sopečnej činnosti. Odhadované množstvo ortuti obsiahnutej v pôde činí 200-300 Gg. Zvyčajne vyššie koncentrácie ortuti je možné nájsť v lokalitách, kde sa v minulosti ťažila alebo ťaží ortuť či zlato. Dôkazom sú zistené vysoké koncentrácie ortuti v najvrchnejšej časti pôdy blízko Almadénu v Španielsku ($<8889 \text{ mg/kg}$), Idriji v Slovinsku ($<2759 \text{ mg/kg}$) či na východnom Slovensku [18], [19].

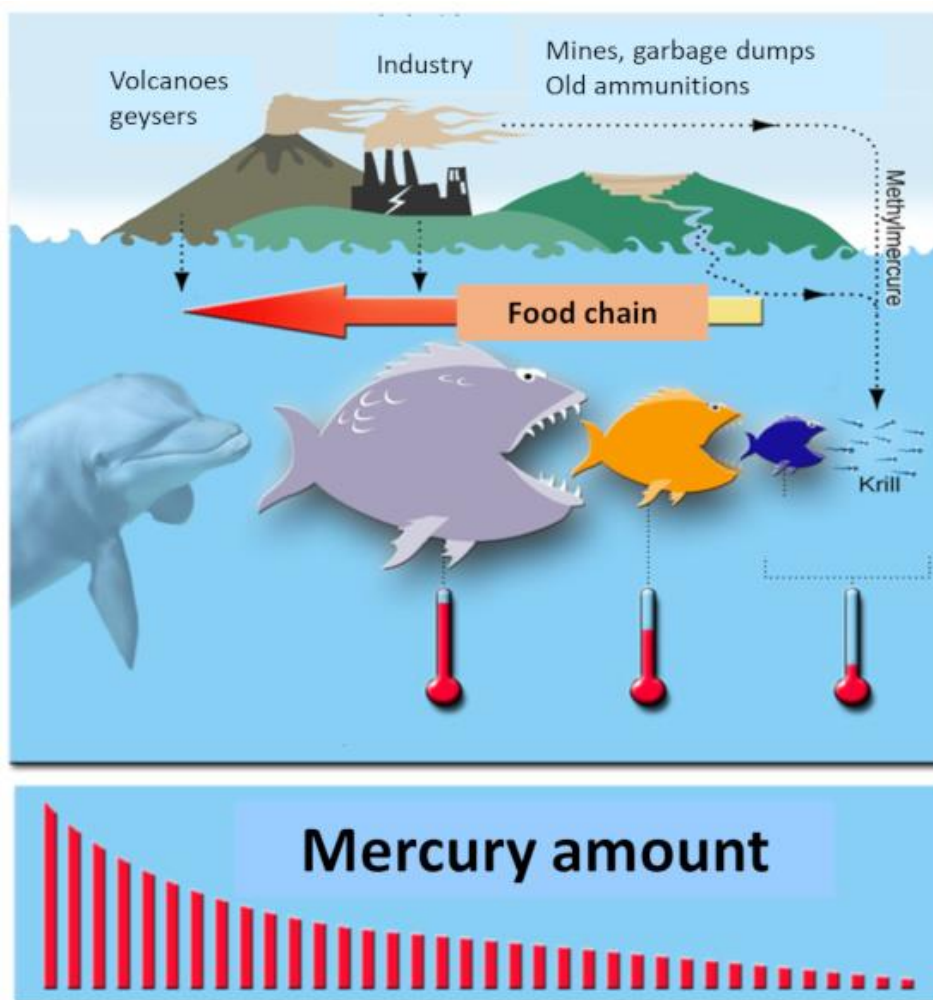
Ortuť sa v pôdnych systémoch ochotne viaže na rozpustenú organickú hmotu a najvyššie koncentrácie ortuti je možné nájsť v pôdach bohatých na organickú hmotu. Takáto pôda prechádza humifikáciou – rozpadom organickej hmoty. Humifikácia priamo vplýva na mobilitu ortuti v pôdach tak, že sa ortuť v procese rozpadu organickej hmoty uvoľňuje do pôdy. Pôda je dôležitou zložkou biogeochemického cyklu ortuti, pretože ortuť v pôde má schopnosť akumulácie. Príkladom bioakumulátorov ortuti v pôde sú huby. So zvýšenou koncentráciou ortuti v pôde je možné detekovať aj zvýšené koncentrácie ortuti v plodniciach húb. Príkladmi bioakumulátorov sú huby bedľa vysoká či prášnica bradavičnatá. Koncentrácie v hubách rastúcich v ortuťou znečistenom prostredí môžu dosahovať až $50\,000 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ sušiny. Žijúce baktérie v pôdach môžu za redukčných podmienok vytvárať jedovatú formu ortuti – metylortuť [11].

2.2.4 Ortuť v organizmoch

Vypúšťanie ortuti z antropogénnych zdrojov vedie k umele zvýšenej koncentrácii ortuti v atmosfére. Dochádza k vyššej koncentrácii ortuti vstupujúcej do biogeochemického cyklu, ktorý zaisťuje distribúciu ortuti do zložiek životného prostredia. Expozíciou živých organizmov elementárnej ortuti alebo jej zmenenými formami môže dôjsť k bioakumulácii v organizmoch. Riziková je predovšetkým organická ortuť, ktorá je viazaná na metylovú skupinu – tzv. dimetylortuť (Me_2Hg). Toxicita metylortuti je spájaná s poruchou centrálného nervového systému a zabrdením neurologického vývoja detí.

Ortuť je vhodným prvkom na bioakumuláciu v dôsledku pevnej väzby na sírne molekuly a ukladania sa do tukových tkanív. Bioakumulácia je jav, pri ktorom je koncentrácia ortuti v organizmoch podstatne vyššia než v okolitom prostredí organizmu. Bioakumulácia je spôsobená pomalším vylučovaním ortuti organizmami v porovnaní s rýchlejšim príjmom. V akvatických systémoch sa ortuť akumuluje v telách vodných organizmov. Príkladom organizmu, ktorý akumuluje ortuť vo svojom tele je zooplanktón. Ten je ďalej konzumovaný jeho predátormi, ktorí sú ďalej konzumovaní vlastnými predátormi. Tento proces sa nazýva biomagnifikácia [16], [20].

Vo vodných systémoch, ktoré sú znečistené ortuťou dochádza k sedimentácii koloidných či suspendovaných častíc, na ktorých je ortuť naviazaná. Uvoľnenie ortuti zo sedimentov prebieha za anaeróbných a redukčných podmienok činnosťou baktérií. Baktérie sú schopné naviazať na ortuť metylovú skupinu. Procesom metylácie vzniká metylortuť. Organická ortuť viazaná v tejto zlúčenine je viac lipofilná než ortuť sama o sebe a preniká do tukových buniek. Metylortuť je prudko jedovatá látka s vysokou schopnosťou akumulácie. Uvoľnená ortuť sa zachycuje do štruktúr mikroorganizmov žijúcich vo vode. Mikroorganizmy, ktoré vo svojich tukových bunkách majú akumulovanú metylortuť sú potravou pre väčšie živočchy. Procesom biomagnifikácie sa ortuť hromadí a koncentruje. Koncentrácia metylortuti v starých rybách môže byť v ich tele až miliónkrát vyššia než koncentrácia v okolitom prostredí. Problém bioakumulácie a biomagnifikácie postihuje aj človeka, ktorý sa nachádza na vrchole potravinového reťazca a konzumuje kontaminované ryby. Na obrázku 4 je zobrazený proces biomagnifikácie v potravinovom reťazci [11].



Obrázok 4: Metylortuť a potravinový reťazec (prevzaté z [21])

2.3 Metódy stanovenia ortuti

Obsah ortuti vo vzorkách je možné stanoviť rôznymi analytickými metódami. Pre toxické vlastnosti ortuti je potrebné stanovovať koncentrácie ortuti v rôznych matriciach a veľmi nízkych koncentráciách. Veľký dôraz musí byť kladený na sledovanie koncentrácií v zložkách životného prostredia, akými sú voda, pôda a ovzdušie, aby bola zaistená ochrana ľudí a životného prostredia.

2.3.1 Atómová absorpčná spektrometria (AAS)

Atómová absorpčná spektrometria je založená na využití absorpcie žiarenia voľnými atómami analyzovaného prvku. Pokles intenzity elektromagnetického žiarenia je mierou absorpcie voľných atómov prvku. Rozdiely energie medzi elektrónovými stavmi atómu sú špecifické pre každý chemický prvok. Prechod atómov zo základnej (nižšej) energetickej hladiny na vyššiu hladinu je možný iba v dôsledku absorpcie žiarenia vhodnej, pre daný prvok charakteristickej vlnovej dĺžky.

Zdrojom žiarenia je výbojka s monochromatickým žiarením sledovaného prvku. Výbojka emituje čiarové spektrum prvku, čo zaisťuje vysokú selektivitu metódy. Najčastejším druhom atomizéra v AAS je laminárny predmiešaný plameň, ktorý môže dosahovať teploty až 2000-3000K. Analyzovaná vzorka sa privádza do plameňa ako aerosol. Úloha atomizéra je tvorba homogénnych voľných atómov. V optickej ose sa za výbojkou a plameňom nachádza mriežkový monochromátor. Ten izoluje elektromagnetické žiarenie len o určitej vlnovej dĺžke a šírka jeho spektrálneho intervalu je nastavená tak, aby na detektor nedopadalo balastné žiarenie čiar najbližších vlnových dĺžok. Ako detektor toku žiarenia v AAS slúži napríklad fotonásobič s fotokatódou [22].

Ďalšou možnosťou atomizácie v AAS je elektrotermická atomizácia v grafitovej kyvete. Do kyvety je nadávkovaný roztok o objemoch 10 až 100 μl , ktorý je následne vysušený a atomizovaný pri teplotách do 3000°C. Kyveta je umiestnená v optickej dráhe atómového absorpčného spektrometra. Výhodou metódy je vyššia okamžitá koncentrácia voľných atómov v plynnej fáze, a tým aj zaistená nižšia medza detekcie [23].

2.3.1.1 Metóda generovania studených pár

Pre stanovenie ortuti sa využíva modifikácia AAS, tzv. metóda generovania studených pár (CV-AAS). Pre kvapalnosť a prchavosť ortuti a dostatočnú tenziu pár za izbovej teploty je použitie CV-AAS selektívne práve pre ortuť.

Metóda generovania studených pár je založená na dvoch chemických procesoch:



Z kyslého roztoku Hg^{2+} za pôsobenia chloridu cínateho alebo tetrahydridoboritanu sodného sa redukuje ortuť v na elementárnu formu v uzavretom reakčnom systéme. Voľná Hg para sa prúdom inertného plynu (napr. argón) zavádza z reaktoru do mernej cely, kde následne dochádza k meraniu absorbancie pri vlnovej dĺžke 253,7 nm. Limit detekcie metódy je 0,02 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [24].

2.3.1.2 Advanced Mercury Analyzer (AMA 254)

Advanced Mercury Analyzer 254 od firmy Altec s.r.o. Praha je jednoúčelový prístroj pracujúci na princípe atómovej absorpčnej spektrometrie. Jediný účel AMA 254 je vyvinutý pre priame stanovenie ortuti v pevných a kvapalných matriciach bez potreby predúpravy vzorky. Metóda funguje na princípe termického rozkladu vzorky, ktorý sprevádza generovanie pár kovovej ortuti, ktorá sa zachycuje na amalgamátor zo zlata. Tým je zabezpečená vysoká citlivosť stanovenia.

Pevná alebo kvapalná vzorka je na lodičke zavedená do spaľovacej pece. Ohrevom je vzorka vysušená a následne spálená. Produkty rozkladu vzorky prechádzajú cez katalyzátor, kde zoxidujú. V tomto kroku sú zachytené kyslé látky ako napríklad halogény či oxidy síry. Rozkladné produkty ďalej prechádzajú cez amalgamátor, kde sa s vysokou selektivitou zachycuje ortuť. Je namerané zachytené množstvo ortuti. Ortuť je z amalgamátoru uvoľnená postupným ohrevom. Vytvára sa oblak ortuťových pár, ktoré sú nosným plynom vedené na meraciu kvvetu, čo prístroj zaznamenáva ako prvý peak. Zvyšková ortuť vstupuje do ďalšej meracej kvvety, kde je jej množstvo taktiež zaznamenané. Absorbancia ortuti je meraná pri vlnovej dĺžke 253,65 nm. Zdroj žiarenia je ortuťová výbojka, ktorá je opatrená vhodným filtrom. Detekcia je zabezpečená pomocou polovodičovej UV diódy. Na prístroji AMA 254 je možné analyzovať maximálne 500 ng Hg [25].

2.3.2 Röntgenová fluorescenčná spektrometria (XRF)

XRF je založená na ožarovaní analyzovanej vzorky röntgenovým žiarením, ktoré je charakterizované vysokou energiou. Fotóny röntgenového žiarenia sú absorbované analyzovanou látkou a ich energia je premenená na vyrazenie elektrónu z vnútorných orbitálov sledovaného atómu. Stav atómu s voľným miestom vo vnútorných orbitáloch atómu je nestabilný. Pre stabilizáciu atómu je nutné, aby bolo voľné miesto zaplnené. Dochádza k preskoku elektrónu z vyššej do nižšej energetickej hladiny. Rozdiel energií elektrónu vo vyššej a nižšej hladine má za následok emisiu elektrónu z vonkajšieho obalu atómu. V druhom možnom prípade je rozdiel energií vyžiarený vo forme fotónu a žiarenie je pre každý atóm charakteristické. Zdrojmi ionizujúceho žiarenia sú röntgenové lampy.

Vhodná modifikácia XRF metódy pre stanovenie ortuti je najprv amalgamácia so striebrom alebo zlatom [26], [27].

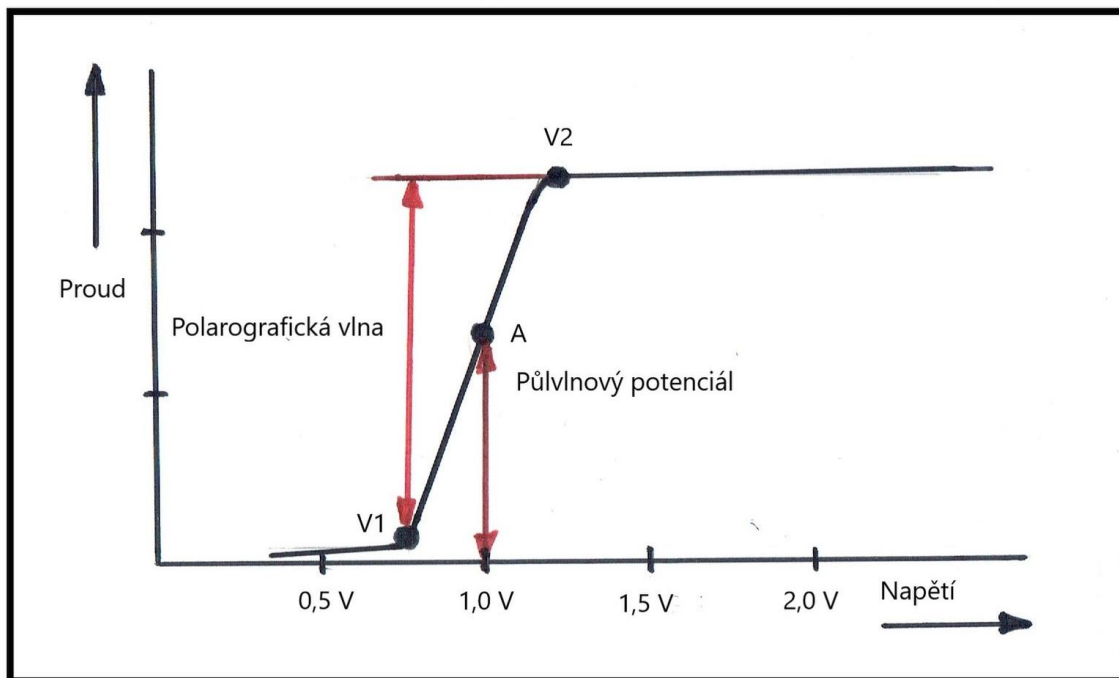
2.3.3 Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS)

Pri stanovovaní ortuti ICP-MS metódou je vo všeobecnosti nutné vzorky previezť do roztoku a zmineralizovať. Zmineralizované vzorky vo forme roztoku je možné dávkovať do zhmľovača. Prúdom nosného plynu sú ďalej vedené do plazmy. Dochádza k excitácii a ionizácii. Ióny sú detekované pomocou kvadrupolového hmotnostného spektrometra. Limit detekcie tejto metódy je $4 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ [28].

2.3.4 Voltametria

Voltametria je jednou z analytických metód založených na meraní závislosti elektrického prúdu tečúceho cez pracovnú elektródu, ktorá je ponorená do roztoku s elektroaktívnymi látkami, na potenciále, ktorý je vkladán na elektródu z vonkajšieho zdroja. Obrázok 5 zobrazuje graf závislosti elektrického prúdu na potenciále nazývaný polarizačná krivka. Ako analytický signál slúži veľkosť prúdu tečúceho elektródou v analyte za vhodného nastavenia potenciálu. Polarizačná krivka poskytuje dve informácie – kvalitatívnu a kvantitatívnu. Kvalitatívna

informácia je uložená v polvlnovom potenciále. Kvantitatívna informácia je daná výškou polarografickej vlny. Voltametria je založená na elektrolytických dejoch, ktoré prebiehajú na polarizovateľnej elektróde [29].



Obrázok 5: Polarizačná krivka (prevzaté z [30])

2.3.4.1 Voltametrická cela

Prostredie, v ktorom sa vykonáva voltametrické meranie, sa nazýva voltametrická cela. Je to typ elektrochemického článku, ktorý zahŕňa pracovnú elektródu a referentnú (zrovnávaciu) elektródu. Referentná elektróda je s meraným roztokom spojená soľným mostíkom. V prípade trojelektrodového usporiadania voltametrická cela obsahuje navyše pomocnú elektródu. V dvojelektrodovom usporiadaní má meranie elektrického prúdu prechádzajúceho cez článok za úlohu ampérmetra. Napätie vkladané na elektródy je riadené voltmetrom. V praxi sa uprednostňuje trojelektrodové usporiadanie článku, pretože pri dvojelektrodovom usporiadaní je potenciál pracovnej elektródy neznámy v dôsledku straty vloženého napätia odporom analyzovaného roztoku. Zdrojom napätia v trojelektrodovom usporiadaní je potenciostat. Ten udržiava potrebnú hodnotu potenciálu na pracovnej elektróde zmenou napätia na pomocnej elektróde [31].

2.3.4.2 Voltametrické elektródy

Pracovné elektródy

Ako pracovné elektródy sa najčastejšie používajú ortuťové elektródy alebo elektródy z tuhých materiálov.

Referentné elektródy

Referentnými elektródami sú elektródy II. druhu. Medzi elektródy II. druhu patrí elektróda argenochloridová, kalomelová či merkurosulfátová.

Pomocné elektródy

Pomocné elektródy majú v porovnaní s pracovnými elektródami väčší povrch. Sú vyrobené z inertných materiálov (napr. platina, uhlík) vo forme drôtikov alebo tyčiniek. Aby sa zabránilo vzniku produktov analytických reakcií do analyzovaného roztoku, sú pomocné elektródy zabezpečené prepážkou (frita, iónomeničová membrána) [31].

2.3.4.3 Polarizácia elektródy

Vo voltometrii rozlišujeme dva typy elektród – polarizovateľné a nepolarizovateľné. Potenciál polarizovateľných elektród je ovplyvňovaný tečúcim elektrickým prúdom. Aktívny povrch polarizovateľnej elektródy by mal byť čo najmenší, aby polarizácia vyvoláva čo najväčšiu odozvu. Aj malé hodnoty elektrického prúdu vyvolávajú dostatočne veľké zmeny na povrchu a polarizujú elektródu. Príkladmi polarizovateľných elektród sú kvapkajúce ortuťové elektródy (DME) a tuhé platinové či uhlíkové elektródy so stálym povrchom. Potenciál nepolarizovateľných elektród je závislý na veľkosti tečúceho elektrického prúdu len minimálne. Nepolarizovateľné elektródy sa používajú ako referentné elektródy, pretože ich potenciál je konštantný [31].

Rozpoznávame dva typy polarizácie – chemickú a koncentračnú. Pri chemickej polarizácii vznikajú produkty elektrolytických dejov na povrchu elektródy. Pri koncentračnej polarizácii dochádza k zníženiu koncentrácie elektroaktívnej látky na povrchu elektródy [29].

2.3.4.4 Depolarizácia elektródy

V prípade, že sa v analyzovanom roztoku pri pracovnej elektróde nenachádza látka, ktorá je schopná redukcie alebo oxidácie, hovoríme o spolarizovanej pracovnej elektróde. Pracovná elektróda funguje ako kondenzátor a prechádza cez ňu kapacitný prúd. Na zmenu vytvorenej elektrickej dvojvrstvy je nutné nabitie kondenzátora prísunom vhodného náboja. Ak sú v blízkosti pracovnej elektródy prítomné tzv. depolarizátory, dochádza k depolarizácii elektródy. Depolarizátory sú látky schopné redukčných alebo oxidačných dejov pri určitom potenciáli. Depolarizovanou elektródou prechádza faradaický prúd. Veľkosť prúdu je mierou koncentrácie daného depolarizátora. V analytických metódach sú depolarizátormi stanovované analyty [31].

2.3.4.5 Polarografia

Voltametria s ortuťovými elektródami

Ortuť ako materiál má v porovnaní s inými materiálmi výhodné vlastnosti. Povrch ortuti sa vyznačuje homogenitou, hladkosťou a ľahkou obnoviteľnosťou. Vysoká hodnota prepätia vodíku umožňuje prácu s alkalickými kovmi, kedy nedochádza k prekrytiu elektrolytického deja redukciami vodíkového iónu [31].

Kvapkajúca ortuťová elektróda (dropping mercury electrode - DME)

Medzi používané elektródy polarografie patrí tzv. dropping mercury electrodes (kvapkajúce ortuťové elektródy). V priebehu merania sa povrch elektródy stále obnovuje. Následkom

reprodukovateľného obnovovania povrchu elektródy je nezávislosť elektrického prúdu tečúceho cez DME na dobe elektrolyzy. Polarizačná krivka sa zhoduje pri raste a poklese potenciálu.

Stacionárna ortuťová kvapková elektróda (static mercury drop electrode - SMDE)

Častejšie používané elektródy sú tzv. static mercury drop electrodes (statické ortuťové kvapkajúce elektródy). Elektróda typu SMDE sa vyznačuje visiacou ortuťovou kvapkou, ktorú je možno obnovovať v pravidelných intervaloch. Pri obnovovaní povrchu nedochádza k pasivácii elektródy.

Visiaca ortuťová kvapková elektróda (hanging mercury drop electrode - HMDE)

Pri elektróde typu HMDE nedochádza k obnovovaní povrchu ortuťovej kvapky. Celá analýza prebieha na jednej a tej istej kvapke. Po meraní sa kvapka odtrhne a vzápätí sa vytvorí nová kvapka. Možná je pasivácia povrchu elektródy. Výhodami elektródy sú nižšia spotreba ortuti či menší nabíjací prúd.

Ortuťová filmová elektróda (mercury film electrode - MFE)

Ortuťová filmová elektróda je produktom vylúčenia mikroskopických kvapiek ortuti z roztoku jej solí na povrch elektródy z tuhého materiálu. Obnovovanie povrchu elektródy je obťažné. MFE elektródy sa pre svoju zvýšenú citlivosť používajú najmä v elektrochemickej rozpúšťacej analýze [31].

2.3.4.6 Voltametria na tuhých elektródach

Elektródy z tuhých materiálov (platina, zlato, uhlík) sa v porovnaní s ortuťovými elektródami nevyznačujú homogénou povrchu. Sú schopné oxidácie a redukcie. Počas samotného merania sa na nich môžu vytvárať filmy produktov adsorpcie z analyzovaného roztoku alebo z produktov elektródových reakcií. Výhodou je možnosť práce pri pozitívnych potenciáloch, čo sa používa pri stanovovaní organických látok.

Elektródy z iných materiálov, než sú platina, zlato a uhlík, sa používajú v špeciálnych analýzach, pri ktorých je špecifickosť vlastností daného materiálu výhodná (striebro, bizmut, wolfrám) [31].

2.3.4.7 Elektrochemická rozpúšťacia voltametria (ERV)

Elektrochemická rozpúšťacia voltametria je založená na princípe nakoncentrovania analytu z analyzovaného roztoku na pracovnú elektródu. Nakoncentrovanie je zaistené buď elektrolyticky pri konštantnom potenciáli alebo neelektrolyticky - adsorpciou, extrakciou alebo priamym zmiešaním tuhej vzorky s uhlíkovým práškom pri príprave pastovej elektródy. Dochádza k zvýšenej koncentrácii analytu na pracovnej elektróde v porovnaní s koncentraciou analytu v objeme roztoku. Signál je meraný následným rozpúšťaním z povrchu pracovnej elektródy naspäť do roztoku. Zaznamenávaným signálom je elektrický prúd. [32].

Postup elektrochemickej rozpúšťacej voltametrie prebieha v dvoch krokoch. Prvým krokom je akumulácia analytu vo forme vhodného depozitu na elektróde. Druhým krokom je rozpúšťanie depozitu so získaním merateľného analytického signálu, ktorého hodnota je úmerná množstvu akumulovaného depozitu. Predbežná elektrolyza je substechiometrická. Na elektróde sa akumuluje malé percento analyzovanej zložky prítomnej v elektrolytickom článku [31].

Výhodou metódy ERV je podstatné zníženie hranice stanoviteľnosti na 10^{-9} až 10^{-11} mol·l⁻¹. ERV analýza umožňuje diferenciaciu rôznych špecií toho istého prvku, čo má veľký význam pri stanovovaní toxicity najmä vo vodách. Umožňuje stanovenie frakcií voľných iónov kovov, málo stabilných komplexov a stabilných komplexov. Stanovenie kovu pri rôznych koncentráciách ligandov dovoľuje určiť konštantu stability kovu s ligandom vo vzorke vody a taktiež komplexačnú kapacitu vody voči danému kovu [32], [33].

Anodická rozpúšťacia voltametria (ASV)

Pri anodickej rozpúšťacej voltametrii sa kation kovu M^{z+} vylučuje vo forme kovu M^0 . Kation vytvára pri použití ortuťovej elektródy amalgám alebo film na jej povrchu. Po prerušení elektrolyzy a následnom zvyšovaní potenciálu sa kov oxiduje z povrchu elektródy späť do roztoku.

Predbežná elektrolyza prebieha pri konštantnom potenciáli, ktorý je v oblasti nižších potenciálov, než zodpovedá hodnota polvlnového potenciálu stanovovaných iónov kovov. Doba elektrolyzy je závislá na koncentrácii kovu v analyzovanom roztoku. Potenciál elektródy sa pri rozpúšťaní mení lineárne s časom od hodnoty depozičného potenciálu. Rozpúšťací peak sa zaznamenáva pri potenciáloch blízkych polvlnovým potenciálom vylúčených kovov. Výška peaku je mierou koncentrácie kovu v roztoku vzorky.

Najvhodnejšou elektródou je MFE, pretože menší objem ortuti zaisťuje väčšie nakoncentrovanie počas predbežnej elektrolyzy. Medza detekcie je takto znížená a peaky sú úzke. Metódou ASV sa stanovujú Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} a Zn^{2+} [31].

Katodická rozpúšťacia voltametria (CSV)

a) Pri katodickej rozpúšťacej voltametrii je kation kovu M^{z+} prevádzaný do vyššieho oxidačného stavu $M^{(z+m)+}$, ktorý tvorí so zložkou roztoku nerozpustnú zlúčeninu. Tá je zachytená na elektróde. Depozit sa následne redukuje z povrchu elektródy späť do roztoku.

Metódou CSV sa stanovujú Mn^{2+} , Pb^{2+} a Fe^{2+} .

b) Pri katodickej rozpúšťacej voltametrii je analyt nakoncentrovávaný na elektródu pri potenciáli, pri ktorom sa elektróda rozpúšťa. Vznikajú ióny M_{el}^+ , ktoré s analytom tvoria nerozpustnú zlúčeninu. Zlúčenina tvorí na elektróde film a následne je katodicky rozpúšťaná späť do roztoku.

Najvhodnejšou elektródou je ortuťová elektróda, pretože jej ióny tvoria málo rozpustné halogenidy a sulfidy [31], [33].

Adsorpčná rozpúšťacia voltametria (AdSV)

Metóda adsorpčnej rozpúšťacej voltametrie je založená na nakoncentrovaní analytu z roztoku na povrch pracovnej elektródy adsorpciou pri určitom potenciáli. Ak sa na povrch elektródy adsorbujú elektrochemicky aktívne látky, je možné ich stanovenie pri redukcii či oxidácii všetkého množstva adsorbovanej elektroaktívnej látky z výšky peaku. Elektroinaktívne látky poskytujú tenzametrické adsorpčno/desorpčné peaky.

Metóda AdSV je vhodná pre stanovenie stopových koncentrácií organických látok v koncentračnom rozsahu 10^{-6} až 10^{-8} mol·l⁻¹ a určitých iónov kovov. Ióny kovov sa dajú

akumulovať vo forme komplexov, ktoré vykazujú povrchovo-aktívne vlastnosti. Príkladom je stanovenie niklu pomocou jeho komplexu s Čugajevovým komplexom alebo stanovenie hliníka s Alizarinovou violetou. Umožňuje citlivé stanovenie stôp dusitanov vo vodách akumulovaním s vitamínom B₁₂. Medza stanoviteľnosti je $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ [31], [32].

Galvanostatická a potenciometrická rozpúšťacia analýza

Pri galvanostatickej a potenciometrickej rozpúšťacej analýze sú látky vylúčené predbežnou elektrolyzou na elektróde rozpúšťané galvanostaticky, tj. konštantným elektrickým prúdom alebo chemicky. Postupné rozpúšťanie nahromadených zložiek umožňuje väčšiu selektivitu v prípadoch, keď sú medzi obsahom jednotlivých látok relatívne veľké rozdiely. Je sledovaná závislosť potenciálu pracovnej elektródy na čas. Grafickým zobrazením závislosti je krivka $E=f(t)$. Rozpúšťanie látky sa na krivke prejaví prechodovým časom. Na základe prechodového času a kalibrácie je možné analyt stanoviť. Pri malých množstvách depozitov je doba potrebná na rozpustenie veľmi krátka (milisekundy). Pri potenciometrickej rozpúšťacej analýze je rozpúšťanie vylúčeného depozitu zabezpečené chemickou reakciou s prebytkom chemického činidla [31], [32].

2.4 Základné parametre analytickej metódy

2.4.1 Medza detekcie (LOD)

LOD použitého analytického postupu ja charakterizovaná ako najmenšie množstvo analytu vo vzorke, ktoré môže byť detekované. Je to najmenšia koncentrácia analytu, ktorá vyvolá odozvu meracieho prístroja diferencovaná od ostatných vplyvov. LOD je stanovovaná ako podiel trojnásobku šumu základnej línie h_n a smernice kalibračnej krivky m . Matematicky je LOD vyjadrená nasledovným spôsobom:

$$LOD = \frac{3 \cdot h_n}{m}. \quad (3)$$

2.4.2 Medza kvantifikácie (LOQ)

LOQ použitého analytického postupu ja charakterizovaná ako najmenšie množstvo analytu vo vzorke, ktoré môže byť vyhodnotené so stupňom presnosti a správnosti. LOQ je stanovovaná ako podiel trojnásobku šumu základnej línie h_n a smernice kalibračnej krivky m . Matematicky je LOD vyjadrená nasledovným spôsobom:

$$LOD = \frac{10 \cdot h_n}{m} [34]. \quad (4)$$

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Cieľom bakalárskej práce je voltametrické stanovenie stopových množstiev ortuti v jednej zo zložiek životného prostredia – vo vode. Pre stanovenie ortuti bola využitá rozpúšťacia voltametria s využitím scTRACE Gold elektródy a testovanie odporúčanej metódy od spoločnosti Metrohm AG, Švajčiarsko.

3.1 Chemikálie

Pri voltametrickom stanovovaní ortuti boli použité nasledujúce chemikálie:

- kalibračný štandard Hg o koncentrácii $1,000 \pm 0,002 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$; ASTASOL® (ANALYTIKA, s.r.o., ČR)
- kalibračný štandard Fe o koncentrácii $1,000 \pm 0,002 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$; ASTASOL® (ANALYTIKA, s.r.o., ČR)
- kyselina dusičná (HNO_3) 65% p.a. (PENTA, s.r.o., ČR)
- kyselina sírová (H_2SO_4) 96% p.a. (PENTA, s.r.o., ČR)
- kyselina mravčia (HCOOH) 99% p.a. (PENTA, s.r.o., ČR)
- chlorid draselný (KCl) (Lach-Ner, s.r.o., ČR)

3.1.1 Aktivačný roztok

Aktivačný roztok je potrebný na sprevádzkovanie novej elektródy k meraniu. Bol pripravený v odmernej banke o objeme 100 ml. V objeme asi 80 ml Milli-Q® vody bolo kvantitatívne rozpustených 0,373 g chloridu draselného (KCl). Do roztoku bolo opatrne pridaných 2,78 ml 96% kyseliny sírovej (H_2SO_4). Po vychladnutí roztoku po pridaní H_2SO_4 bol aktivačný roztok doplnený po rysku Milli-Q® vodou.

3.1.2 Elektrolyty

3.1.2.1 Elektrolyt podľa aplikačného listu

Elektrolyt bol pripravený v odmernej banke o objeme 100 ml. V objeme asi 80 ml Milli-Q® vody bolo kvantitatívne rozpustených 0,447 g chloridu draselného (KCl). Do roztoku boli pridané 3 ml kyseliny mravčej (HCOOH) a 0,5 ml štandardu železitých iónov (Fe^{3+}). Elektrolyt bol doplnený po rysku Milli-Q® vodou.

3.1.2.2 Elektrolyty pre posúdenie vplyvu na signál

Elektrolyt č. 1

Elektrolyt č. 1 bol pripravený podľa aplikačného listu odporúčaného spoločnosťou Metrohm. Konkrétny postup prípravy elektrolytu je popísaný v kapitole 3.1.2.1. Zloženie elektrolytu je $0,8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HCOOH}$, $0,06 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KCl}$ a $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$.

Elektrolyt č. 2

Elektrolyt č. 2 obsahuje $0,8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HCOOH}$, $0,06 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KCl}$. Elektrolyt č. 2 neobsahuje žiadne železité ióny.

Elektrolyt č. 3

Elektrolyt č. 3 obsahuje $0,33 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HCOOH}$, $0,06 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KCl}$ a $2,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$.

Elektrolyt č. 4

Elektrolyt č. 4 obsahuje $0,16 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HCOOH}$, $0,06 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KCl}$ a $2,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$.

Elektrolyt č. 5

Elektrolyt č. 5 obsahuje $0,8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCOOH, $0,02 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KCl a $2,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ Fe³⁺.

3.1.3 Zásobné roztoky

Zásobný roztok Hg o koncentrácii $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

Zásobný roztok Hg o koncentrácii $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ bol pripravený v odmernej banke o objeme 50 ml. Do objemu asi 40 ml Milli-Q® vody boli pridané 0,05 ml 65% kyseliny dusičnej (HNO₃) a 0,05 ml štandardného roztoku Hg. Zásobný roztok Hg o koncentrácii $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ bol doplnený po rysku Milli-Q® vodou.

3.2 Prístroje a pomôcky

Pri voltametrickom stanovovaní ortuti boli použité nasledujúce prístroje a pomôcky:

- scTRACE Gold elektróda od spoločnosti Metrohm (viď obrázky 6-8)
- zariadenie 663 VA Stand od spoločnosti Metrohm (viď obrázok 8)
- Autolab potenciostat od spoločnosti Metrohm (viď obrázok 8)
- pH meter TitroLine® AlphaPlus so sklenou WTW elektródou SenTix 81
- Milli-Q Academic od spoločnosti Millipore



Obrázok 6: scTRACE Gold elektróda (zvýraznená časť s Au mikrovláknom)



Obrázok 7: scTRACE Gold elektróda (tlačená referentná a pomocná elektróda)



Obrázok 8: Zariadenie 663 VA Stand a Autolab potentiostat od spoločnosti Metrohm

- analytické váhy (SARTORIUS)
- automatické nastaviteľné mikropipety (20-200 μl ; 100-1000 μl)
- bežné vybavenie analytického laboratória

3.3 Parametre merania

3.3.1 Aktivácia elektródy

Pre vykonanie aktivácie elektródy bolo do polarografickej nádoby odpipetovaných 15 ml aktivačného roztoku. Príprava aktivačného roztoku je popísaná v kapitole 3.1.1. Aktivačný roztok obsahuje $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 96% H_2SO_4 a $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KCl. Aktivácia je vykonávaná päťnásobnou zmenou potenciálu. Trvá asi 10 minút.

Aktiváciu elektródy bolo odporúčané vykonať len raz, a to na novej elektróde pred prvým meraním ortuti, pretože sa tak redukuje životnosť elektródy. Pri opakujúcich sa problémoch stanovenia ortuti (pokles intenzity signálu) bola aktivácia vykonávaná častejšie. Počas aktivácie elektródy bolo možné sledovať vznik bubliniek pri Au elektróde.

3.3.2 Čistenie elektródy

Pre vykonanie čistenia elektródy bolo do polarografickej nádoby odpipetovaných 15 ml Milli-Q® vody a 1,5 ml elektrolytu č. 1. Obsahuje $0,8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ HCOOH, $0,06 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KCl a $5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ Fe^{3+} .

Čistenie elektródy bolo odporúčané vykonať pred alebo po sérii meraní ortuti. Čistenie bolo potrebné vykonať aj pri vysokom pozadovom prúde alebo ak mali Hg peaky nezvyčajné tvary. Aj napriek riziku zníženia životnosti elektródy bolo čistenie pri opakujúcich sa problémoch (pokles intenzity signálu) vykonávané po 6-10 meraniach. Proces čistenia elektródy trvá asi 10 minút.

3.3.3 Vlastné stanovenie ortuti

Vlastné stanovenie ortuti bolo vykonávané podľa parametrov odporúčaných od spoločnosti Metrohm, ktoré sú zobrazené v tabuľke 1.

Tabuľka 1: Nastavenie parametrov 663 VA Stand

Repeat n times	1
Set stirrer	-
Wait time [s]	5
Set stirrer	-
Set potential [V]	-0,300
Set cell	on
CV staircase [V]	Start potential: -0,300 Stop potential: -0,290
Set stirrer	-
Set potential [V]	0,750
Wait time [s]	10
Deposition potential [V]	0,300
Deposition time [s]	90
Set stirrer	-
Wait time [s]	5
Differential pulse [V]	Initial potential: 0,300 End potential: 0,600
Set cell	off

3.4 Kalibrácia

3.4.1 Príprava kalibračných roztokov

Pre zostavenie kalibračnej krivky bol pripravený zásobný roztok ortuti o koncentrácii $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Z takto pripraveného zásobného roztoku boli zostavené jednotlivé body kalibračnej krivky v koncentračnom rozsahu $0\text{-}140 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Kalibračná krivka bola zostrojená ako závislosť výšky peaku na koncentrácii ortuti.

3.4.2 Príprava metódy štandardného prídavku

Metóda štandardného prídavku je založená na prídavku známeho množstva analytu vo forme jeho štandardu ku známemu množstvu analyzovanej vzorky. Pre zostavenie krivky metódy štandardného prídavku bolo do 15 ml Milli-Q® vody a 1,5 ml elektrolytu č. 1 v polarografickej nádobke postupne pridávaných 50 μ l zásobného roztoku ortuti o koncentrácii 1 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ v rozsahu výsledného prídavku ortuti 0-600 μ l. Krivka bola zostrojená ako závislosť výšky peaku na koncentrácii ortuti.

3.5 Vzorky

- voda z kohútika
- voda z jazierka (GPS: 49.230585, 16.577194)
- kúpené balené vody (Rajec jemne perlivá voda, VUT neperlivá voda)

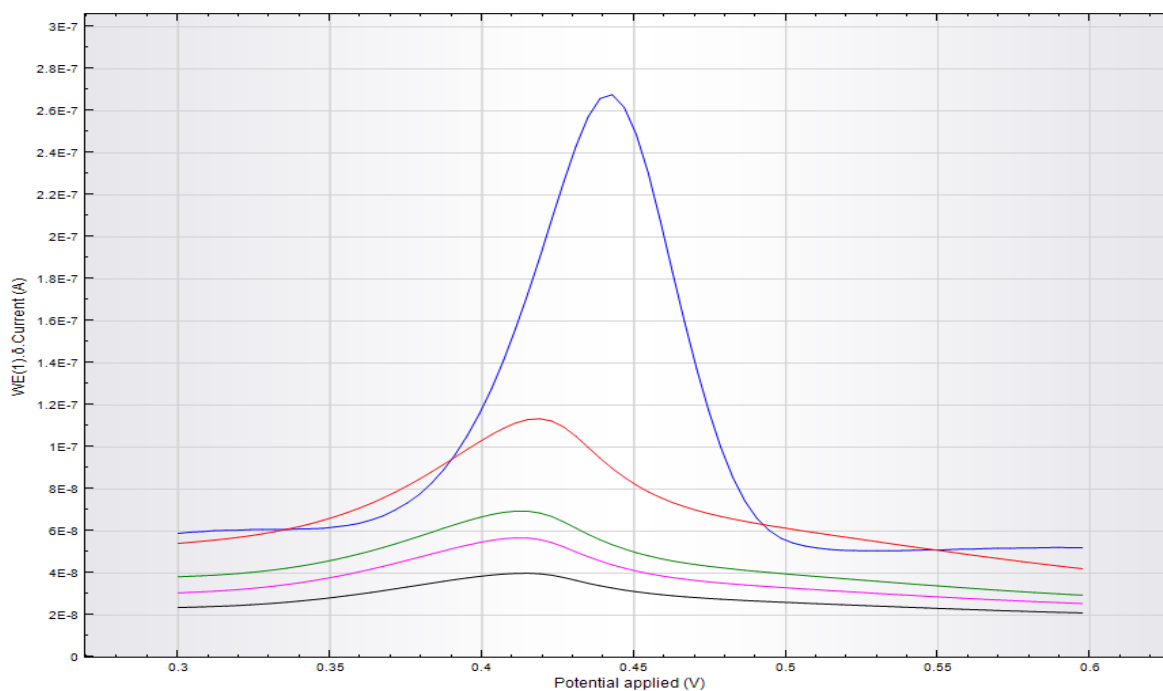
4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Voltametrické stanovenie ortuti bolo vykonané v laboratóriách predmetu analytickej chémie FCH VUT. Počas letného semestra bola voltametria jednou z vyučovaných úloh, a tak bol prístroj nedostupný pre meranie ortuti. Z tohto dôvodu bol čas pre experimentálne vypracovanie bakalárskej práce výrazne zredukovaný. Počas merania sa vyskytovali časté problémy so záznamom, prípadne aj intenzitou signálu. Aj napriek všetkej snahe, komunikácii s technikom firmy Metrohm v ČR, ako aj radám priamo z vývojového centra vo Švajčiarsku sa nepodarilo metódu podľa predstáv optimalizovať a využiť. Nasledujúce kapitoly prinášajú spracovanie toho, čo bolo z časových a inštrumentálnych dôvodov namerané.

4.1 Optimalizácia metódy

4.1.1 Vplyv elektrolytu

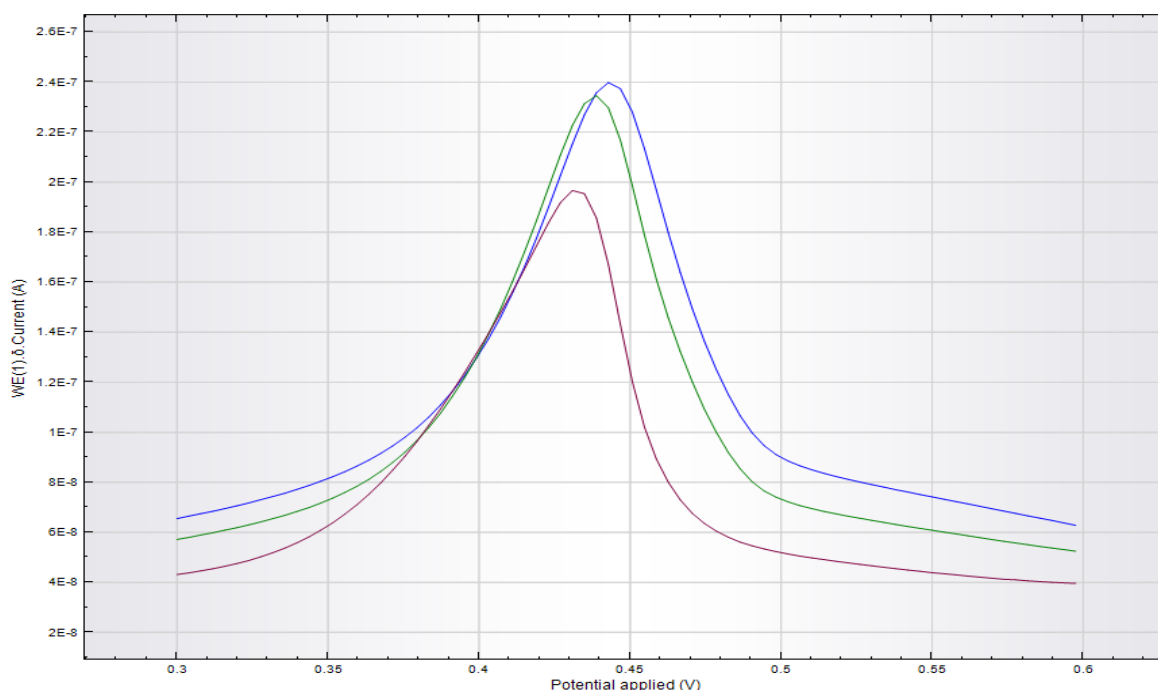
Pri optimalizácii metódy stanovenia Hg scTRACE Gold elektródou bolo vyskúšaných päť elektrolytov odlišného zloženia. Do polarografickej nádoby bolo odpipetovaných 15 ml Milli-Q® vody a 1,5 ml elektrolytu č. 1 s prídavkom vždy 200 μl zásobného roztoku ortuti o koncentrácii $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Zloženie elektrolytov je popísané v kapitole 3.1.2. Zloženia elektrolytov č. 2-5 boli tvorené zmenou koncentrácií v zložení elektrolytu odporúčaným spoločnosťou Metrohm. Elektrolyty mali rozličné koncentrácie kyseliny mravčej (HCOOH) a v jednom elektrolyte nebolo prítomné žiadne železo. Prídavkom železa sa modifikuje základná línia tak, aby boli eliminované možné nežiadúce interferencie. Dátový výstup zaznamenaný modrou farbou predstavuje elektrolyt č. 1, ktorý bol pripravený podľa aplikačného listu. Elektrolyt č. 2 (červená), elektrolyt č. 3 (zelená), elektrolyt č. 4 (ružová) a elektrolyt č. 5 (čierna) sú zaznamenané na obrázku 9. Je evidentné, že elektrolyt č. 1 poskytuje v porovnaní s ostatnými elektrolytmi najvhodnejší signál pre meranie, pretože vykazuje najvyššiu intenzitu signálu.



Obrázok 9: Dátový výstup s porovnaním rôznych elektrolytov

4.1.2 Vplyv pH

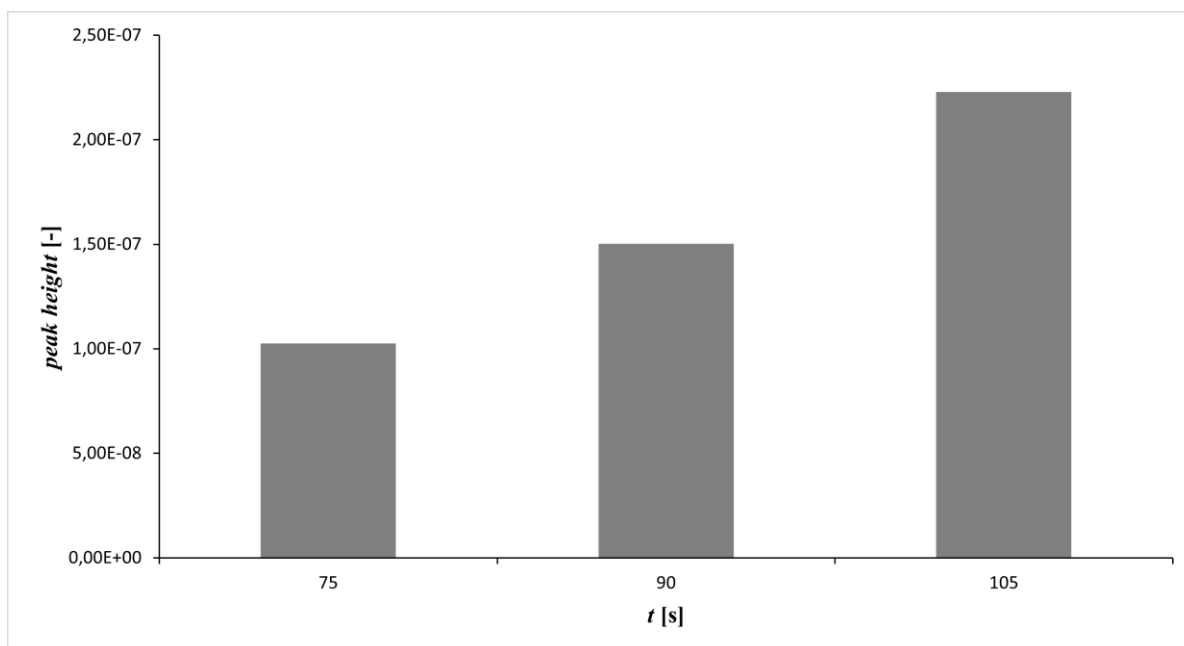
Ďalším testovaným parametrom pri optimalizácii metódy voltametrického stanovenia ortuti bola hodnota pH. Hodnota pH použitého elektrolytu č. 1 je rovná 1,9. Toto pH bolo upravené zriedenou kyselinou chlorovodíkovou (HCl) na hodnoty pH 1,3 a 0,9. K vlastnému meraniu ortuti bolo do polarografickej nádoby odpipetovaných 15 ml Milli-Q® vody a 1,5 ml elektrolytu č. 1 s prídavkom vždy 300 μl zásobného roztoku ortuti o koncentrácii $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Na obrázku 10 je získaný signál pri meraní elektrolytu s hodnotou pH 1,9 vyznačený modrou farbou, s pH 1,3 zelenou farbou a s pH 0,9 vínovou farbou. Zloženie roztoku podľa aplikačného listu s príslušnou hodnotou pH rovnej 1,9 vykazuje najvyššiu intenzitu signálu a je na meranie najvhodnejší.



Obrázok 10: Dátový výstup pri rôznej hodnote pH elektrolytu

4.1.3 Vplyv času depozície

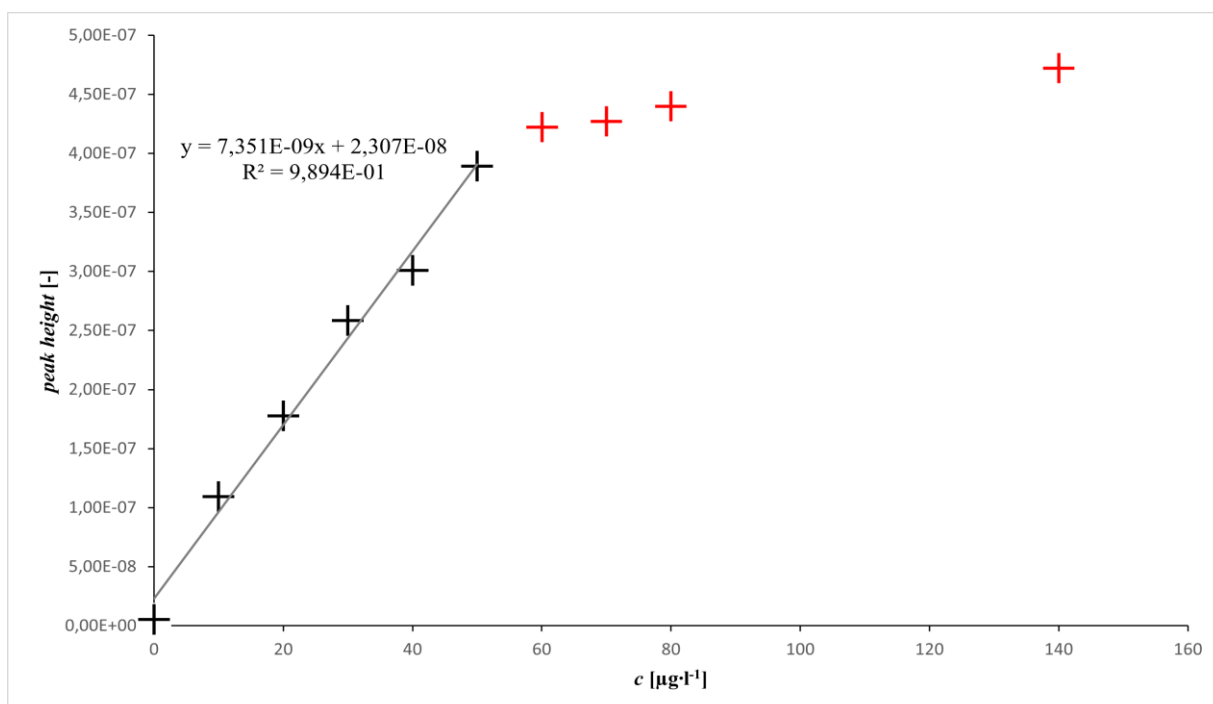
Ďalším testovaným parametrom bol čas depozície. Boli vyskúšané tri rôzne časy depozície. Podľa metódy odporúčanej spoločnosťou Metrohm je najvhodnejší čas depozície 90 s. Časy depozície 75 s, 90 s a 105 s sú zaznamenané na obrázku 11. Graf závislosti výšky peaku na čase potvrdzuje skutočnosť, že so zvyšujúcim sa časom depozície sa zvyšuje aj intenzita signálu. Táto skutočnosť by mohla byť využitá pre nakoncentrovanie analytu. Pre meranie v bakalárskej práci bola ponechaná doba depozície na 90 s.



Obrázok 11: Graf vplyvu času depozície na signál

4.2 Kalibračná závislosť

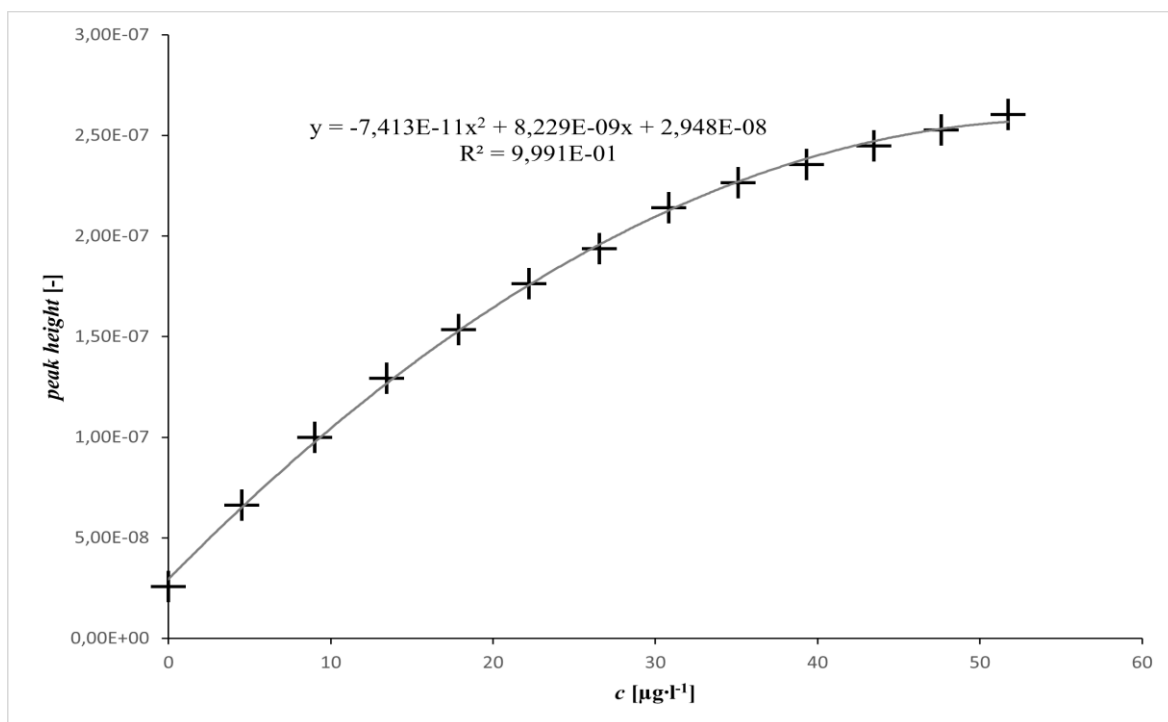
Jednotlivé roztoky pre vytvorenie kalibračnej závislosti boli zmerané na prístroji. Z bodov bola zostrojená kalibračná krivka v koncentračnom rozsahu 0-140 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Kalibračná krivka je zobrazená na obrázku 12. Z grafu kalibračnej krivky je možné vyčítať lineárnu povahu signálu v rozsahu koncentrácií 0-50 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Koncentrácie vyššie než 50 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ vykazujú zakrivenie krivky a následné ustálenie signálu. Tieto zistenia zodpovedajú informáciám o linearite metódy uvedenej v aplikačnom liste.



Obrázok 12: Graf kalibračnej krivky v koncentračnom rozsahu 0-140 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

4.3 Metóda kalibrácie štandardným prídavkom

Jednotlivé body pre zostavenie krivky kalibrácie štandardným prídavkom boli zmerané na prístroji. Z bodov bola zostavená krivka v koncentračnom rozsahu 0-60 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Do polarografickej nádobky s 15 ml Milli-Q® vody a 1,5 ml elektrolytu č. 1 bolo postupne pridávaných 50 μl zásobného roztoku Hg o koncentrácii 1 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Po jednotlivých prídavkoch prebehli dva opakovania analýzy ortuti. Priemerné hodnoty výšky peaku v závislosti na výslednej koncentrácii Hg v meracej nádobke sú vynesené na obrázku 13. Pre získanie kalibračnej rovnice bola táto závislosť preložená kvadratickou funkciou, pri ktorej je hodnota $R^2 = 0,999$. Tento spôsob merania nepotvrdil lineárny priebeh kalibračnej závislosti.



Obrázok 13: Graf metódy štandardného prídavku v koncentračnom rozsahu 0-60 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

4.4 Parametre metódy

Medza detekcie

Medza detekcie bola vypočítaná ako podiel trojnásobku šumu na základnej línii s priemernou hodnotou $3,525 \cdot 10^{-9}$ a smernice kalibračnej krivky (viď obrázok 12). LOD bola stanovená na 1,44 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

$$LOD = \frac{3 \cdot h_n}{m} = \frac{3 \cdot 3,525 \cdot 10^{-9}}{7,351 \cdot 10^{-9}} = 1,44 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$$

Medza kvantifikácie

Medza kvantifikácie bola vypočítaná ako podiel desiatnásobku šumu na základnej línii a smernice kalibračnej krivky. LOQ bola stanovená na 4,80 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

$$LOQ = \frac{10 \cdot h_n}{m} = \frac{10 \cdot 3,525 \cdot 10^{-9}}{7,351 \cdot 10^{-9}} = 4,80 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$$

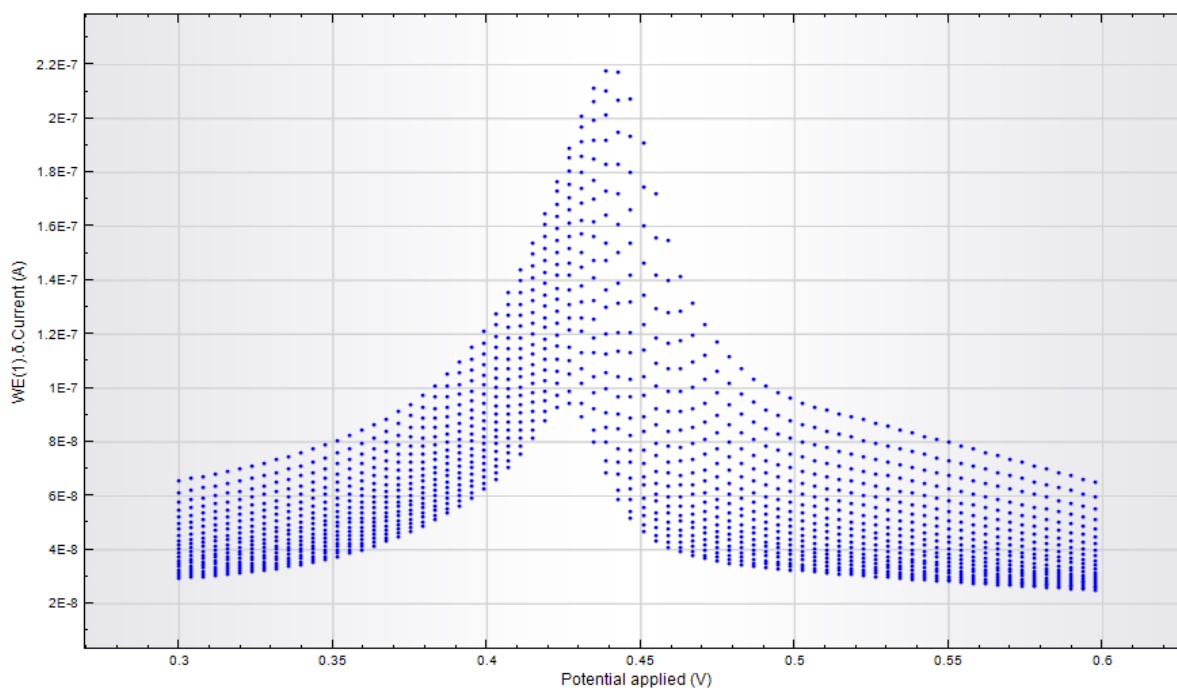
Medza detekcie uvedená spoločnosťou Metrohm činí $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. V našich podmienkach nebola dosiahnutá práve táto hodnota detekcie. Táto skutočnosť ovplyvnila celú bakalársku prácu – stanovenie ortuti v reálnych vzorkách vody, pretože podľa Vyhlášky č. 83/2014 Sb. je najvyššou medznou hodnotou pre ortuť v pitnej vode $1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, ktorá leží pod stanovenou LOD metódy. Nebolo možné s presnosťou určiť koncentrácie ortuti vo vzorkách reálnej vody.

4.4.1 Opakovateľnosť metódy

Opakovateľnosť metódy vyjadruje tesnosť súhlasu medzi výsledkami nezávislých meraní toho istého analytu rovnakou metódou za rovnakých podmienok, vykonaných rovnakým pracovníkom na rovnakom prístroji a rovnakom mieste v krátkom časovom intervale.

Opakovateľnosť metódy bola preverená vykonaním dvadsiatich opakovaní merania ortuti v krátkom časovom intervale za nezmenených podmienok. Meranie bolo uskutočnené v roztoku 15 ml Milli-Q® vody a 1,5 ml elektrolytu č. 1 s prídavkom 200 μl zásobného roztoku Hg o koncentrácii $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ nastavením 20 opakovaní priamo v metóde. Na obrázku 14 je možné sledovať klesajúcu intenzitu signálu s každým nasledujúcim meraním. Opakovateľnosť metódy je veľmi slabá.

Opakovateľnosť bola najväčším problémom pri meraní bakalárskej práce. Aj napriek komunikácii s výrobcom sa tohto negatívneho vplyvu nepodarilo zbaviť. Čiastočne bol problém s opakovateľnosťou metódy eliminovaný častým spúšťaním čistiacich a prípadne aktivačných procesov.



Obrázok 14: Opakovateľnosť metódy

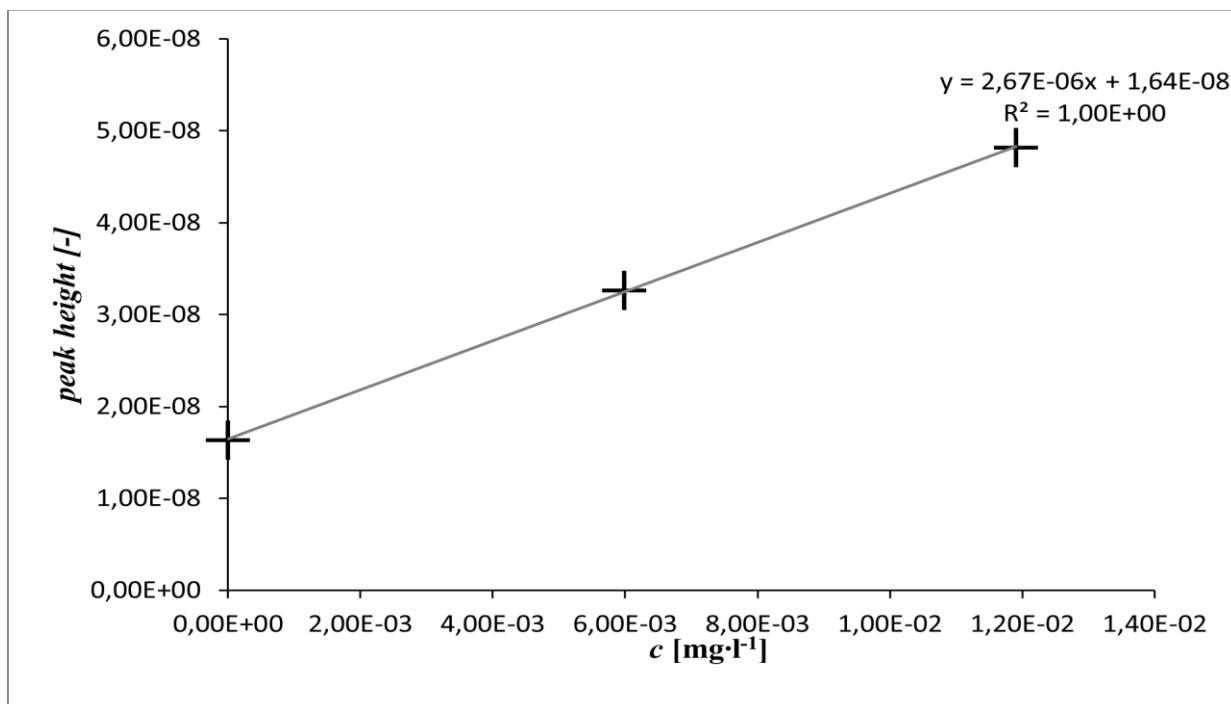
4.5 Analýza reálnych vzoriek

Ortuť bola pomocou scTRACE Gold elektródy voltametricky stanovovaná v rôznych vzorkách vody. Pri týchto analýzach bolo 15 ml vzorky vody odpipetovaných do polarografickej nádoby. Následne bolo pridaných 1,5 ml elektrolytu č. 1. Bola vykonaná analýza. Pre vyhodnotenie jednotlivých vzoriek boli využité dva štandardné prídavky, t.j. k zanalyzovanej vzorke bolo pridaných 100 µl Hg o koncentrácii 1 mg·l⁻¹ a bolo spustené meranie. Následne bolo pridaných ďalších 100 µl Hg o koncentrácii 1 mg·l⁻¹ a bolo spustené meranie. Výsledky boli vyhodnotené z grafov, resp. rovníc závislosti výšky peaku na koncentrácii ortuti.

4.5.1 Modelová voda

Modelová voda bola pripravená do polarografickej nádoby s 14,9 ml Milli-Q® vody, 1,5 ml elektrolytu č. 1 a 100 µl ortuti o koncentrácii 1 mg·l⁻¹. Bola vykonaná analýza. Do takto pripravenej vody boli dvoma štandardnými prídavkami 100 µl ortuti o koncentrácii 1 mg·l⁻¹ vykonané ďalšie analýzy, ktoré slúžili na vytvorenie grafu závislosti výšky peaku na koncentrácii ortuti (viď obrázok 15). Pre vyhodnotenie výsledkov bola použitá metóda štandardného prídavku.

Výpočet stanovovanej koncentrácie ortuti vychádzal z princípu metódy štandardného prídavku a zodpovedal zápornému úseku, ktorý pretína závislosť na ose y. Výsledok je uvedený v tabuľke 2. Rozdiel medzi teoretickou a nájdenou hodnotou koncentrácie ortuti je 1,95%.



Obrázok 15: Graf závislosti výšky peaku na koncentrácii (modelová voda)

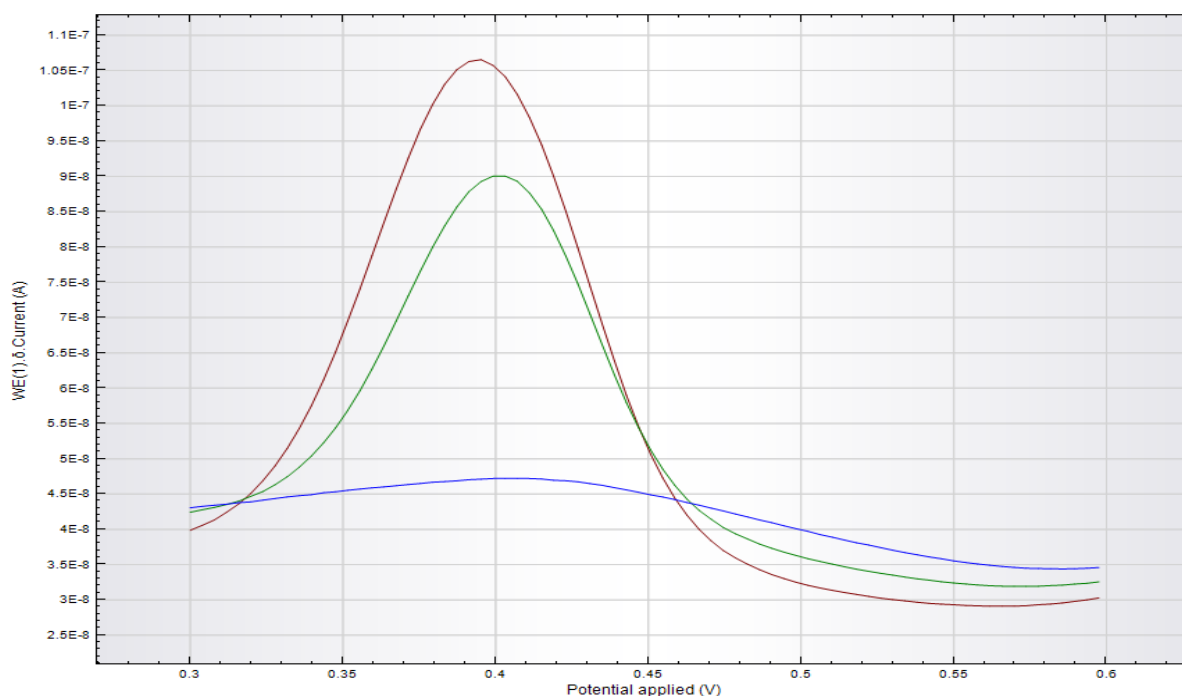
Tabuľka 2: Koncentrácie ortuti v modelovej vode

c Hg [$\mu\text{l}\cdot\text{l}^{-1}$]	
prakticky	teoreticky
6,14	6,02

4.5.2 Povrchová voda

Povrchová voda bola odobratá z jazierka pred FCH VUT. Pre analýzu ortuti vo vzorke povrchovej vody bolo do polarografickej nádobky odpipetovaných 15 ml vzorky a 1,5 ml elektrolytu č. 1. Bola vykonaná analýza. Následne bolo pridaných 200 μl ortuti o koncentrácii $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a bolo spustené meranie. Po ďalšom prídavku 200 μl ortuti o koncentrácii $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ bolo spustené meranie. Priebeh analýzy je zaznamenaný na obrázku 16.

Výpočet koncentrácie ortuti v samotnej vzorke povrchovej vody nebol možný z dôvodu nedeterminovateľného peaku ortuti vo vzorke bez prídavku.



Obrázok 16: Dátový výstup analýzy vzorky povrchovej vody

4.5.3 Ďalšie analýzy

V rámci bakalárskej práce boli analyzované aj so štandardným prídavkom reálne vzorky vôd, konkrétne sa jednalo o vodu z kohútika a dve vzorky zakúpených balených vôd (Rajec jemne perlivá, VUT neperlivá). Pri analýzách však bol, podobne ako vo vyššie uvedenom prípade, získaný obdobný záznam analýzy. Obsah ortuti teda nemohol byť vyhodnotený. Vzhľadom na LOD metódy je možné konštatovať, že vo vzorkách nebola ortuť detekovaná a splňuje parametre vyhlášky.

5 ZÁVER

Zámerom bakalárskej práce bolo voltametrické stanovenie stopových množstiev ortuti vo vode. Stanovenie prebiehalo s využitím špeciálne zakúpenej tlačenej elektródy scTRACE Gold od spoločnosti Metrohm. Optimalizáciou metódy stanovenia ortuti bola testovaná možnosť použitia elektródy pre možnosť ďalšieho využitia na Fakulte chemickej VUT.

Pre optimalizáciu metódy boli testované rôzne parametre - vplyv zloženia elektrolytu, vplyv pH hodnoty a vplyv času depozície. Vo všetkých prípadoch sa potvrdila najvyššia intenzita signálu s parametrami metódy odporúčanými spoločnosťou Metrohm. Medza detekcie metódy bola vyhodnotená na $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Zlá opakovateľnosť metódy bola najväčším zisteným nedostatkom. Snaha o elimináciu poklesu intenzity signálu bola sprevádzaná častým čistením, poprípade aktiváciou elektródy, čo značne obmedzovalo čas a priestor vyhradený na vlastné stanovenie ortuti, ako aj výrazne znižovalo životnosť elektródy.

Záverom je možné konštatovať, že využitie scTRACE Gold elektródy v podmienkach laboratória predmetu analytickej chémie Fakulty chemickej VUT nie je vhodné pre priame voltametrické stanovenie stopových koncentrácií ortuti vo vodných vzorkách.

6 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] FARA, Milan. *Problematika emisí rtuti* [online]. 2004 [cit. 2023-03-31]. Dostupné z: <http://www.teso.cz/adm/data/files/others/kapitola-1-problematika-emisi-rtuti.pdf>. Rešeršní studie.
- [2] Mercury. In: *PubChem* [online]. [cit. 2023-05-07]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Mercury>
- [3] Mercury: chemical element [online]. In: . [cit. 2023-05-15]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/mercury-chemical-element>
- [4] *Sloučeniny zinku, kadmia a rtuti* [online]. [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/el/sci/jaro2005/C2442/skripta/kapitola2503.html>
- [5] SCHIRBER, J. E. a C. A. SWENSON. Superconductivity of α - and β -Mercury. *Physical Review* [online]. 1961, 123(4), 1115-1122 [cit. 2023-03-29]. ISSN 0031-899X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRev.123.1115
- [6] *Mercury and health* [online]. In: . [cit. 2023-05-10]. Dostupné z: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health>
- [7] KENŠOVÁ, Renáta, David HYNEK, Vojtěch ADAM a René KIZEK. Působení rtuti na živé organismy. *Journal of Metallomics and Nanotechnologies*. 2014.
- [8] Cinnabar - Epic Mineral Overview [online]. In: . [cit. 2023-05-07]. Dostupné z: <https://mineralexpert.org/article/cinnabar-mercury-sulfide-mineral-ore>
- [9] Rumelka - Rudňany [online]. In: . [cit. 2023-05-07]. Dostupné z: http://www.minerally.sk/files/lok/100-200/198_rumelka_rudnany.htm
- [10] GAFFNEY, Jeffrey a Nancy MARLEY. In-depth review of atmospheric mercury: sources, transformations, and potential sinks. *Energy and Emission Control Technologies* [online]. [cit. 2023-05-07]. ISSN 2253-2218. Dostupné z: doi:10.2147/EECT.S37038
- [11] NAVRÁTIL, Tomáš a Jan ROHOVEC. *Rtuť v životním prostředí*. Vydání 1. Praha: Středisko *společných činností AV ČR*, v.v.i., pro Kancelář Akademie věd ČR, 2016. Strategie AV21. ISBN 978-80-200-2573-9.
- [12] *Mercury Testing in Water and Health Effects of Mercury in Drinking Water* [online]. [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: <https://info.teledyneleemanlabs.com/blog/mercury-testing-in-water-and-health-effects>
- [13] VAREKAMP, Johan C. a Peter R. BUSECK. Global mercury flux from volcanic and geothermal sources. *Applied Geochemistry* [online]. 1986, 1(1), 65-73 [cit. 2023-05-08]. ISSN 08832927. Dostupné z: doi:10.1016/0883-2927(86)90038-7

- [14] VETRIANI, Costantino, Yein S. CHEW, Susan M. MILLER, Jane YAGI, Jonna COOMBS, Richard A. LUTZ a Tamar BARKAY. *Mercury Adaptation among Bacteria from a Deep-Sea Hydrothermal Vent*. *Applied and Environmental Microbiology* [online]. 2005, **71**(1), 220-226 [cit. 2023-05-08]. ISSN 0099-2240. Dostupné z: doi:10.1128/AEM.71.1.220-226.2005
- [15] DICK, Gregory J. The microbiomes of deep-sea hydrothermal vents: distributed globally, shaped locally. *Nature Reviews Microbiology* [online]. 2019, **17**(5), 271-283 [cit. 2023-05-08]. ISSN 1740-1526. Dostupné z: doi:10.1038/s41579-019-0160-2
- [16] Mercury in Europe's environment – A priority for European and global action [online]. Publications Office, 2018 [cit. 2023-05-14]. Dostupné z: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/e09a90d9-b7cb-11e8-99ee-01aa75ed71a1/language-en>
- [17] GWOREK, Barbara, Olga BEMOWSKA-KAŁABUN, Marta KIJEŃSKA a Justyna WRZOSEK-JAKUBOWSKA. *Mercury in Marine and Oceanic Waters—a Review*. *Water, Air, & Soil Pollution* [online]. 2016, **227**(10) [cit. 2023-05-08]. ISSN 0049-6979. Dostupné z: doi:10.1007/s11270-016-3060-3
- [18] AMOS, Helen M., Jeroen E. SONKE, Daniel OBRIST et al. *Observational and Modeling Constraints on Global Anthropogenic Enrichment of Mercury*. *Environmental Science & Technology* [online]. 2015, **49**(7), 4036-4047 [cit. 2023-05-09]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es5058665
- [19] GWOREK, Barbara, Wojciech DMUCHOWSKI a Aneta H. BACZEWSKA-DĄBROWSKA. *Mercury in the terrestrial environment: a review*. *Environmental Sciences Europe* [online]. 2020, **32**(1) [cit. 2023-05-09]. ISSN 2190-4707. Dostupné z: doi:10.1186/s12302-020-00401-x
- [20] RICE, Kevin M., Ernest M. WALKER, Miaocong WU, Chris GILLETTE a Eric R. BLOUGH. *Environmental Mercury and Its Toxic Effects*. *Journal of Preventive Medicine & Public Health* [online]. 2014, **47**(2), 74-83 [cit. 2023-05-09]. ISSN 1975-8375. Dostupné z: doi:10.3961/jpmph.2014.47.2.74
- [21] Mercury, fish and gold miners [online]. *In: .* [cit. 2023-05-20]. Dostupné z: <https://www.encyclopedie-environnement.org/en/health/mercury-fish-gold-miners/>
- [22] MATĚJKA, Pavel, Michaela KOUDELKOVÁ, Zdeněk DEYL et al. *Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie III*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2002. ISBN 80-7080-466-1.
- [23] IRGOLIC, Kurt J. *Arsenic*. In: *Hazardous Metals in the Environment* [online]. Elsevier, 1992, s. 287-350 [cit. 2023-05-18]. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*. ISBN 9780444890788. Dostupné z: doi:10.1016/S0167-9244(08)70110-0

- [24] WELZ, Bernhard a Michael SPERLING. *Atomic Absorption Spectrometry. Third, Completely Revised Edition.*
- [25] *Atomová absorpční spektrometrie - stanovení rtuti pomocí analyzátoru AMA 254: pracovní text pro Podzemní výukové středisko JOSEF* [online]. In: . VŠCHT Praha, 2010 [cit. 2023-05-09]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_AMA_2010.pdf
- [26] BENNUN, L. a J. GOMEZ. *Determination of mercury by total-reflection X-ray fluorescence using amalgamation with gold.* Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy [online]. 1997, 52(8), 1195-1200 [cit. 2023-05-10]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/S0584-8547(97)00003-7
- [27] MARGUI, Eva. *X-Ray Fluorescence Spectrometry and Related Techniques* [online]. Momentum Press, 2013 [cit. 2023-05-18]. ISBN 9781606503935. Dostupné z: doi:10.5643/9781606503935
- [28] JAKUBEC, K. a J. BENDL. *ICP-MS a možnosti jejího využití v analýze vzorků životního prostředí. Sborník referátů „Polutanty v ekosystému I“.* Praha, 1996.
- [29] PERTILE, Eva a Vladimír ČABLÍK. *Instrumentální metody analýzy.* Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2006. ISBN isbn80-248-1049-2.
- [30] *Polarografie.* In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2023-05-18].
- [31] BAREK, Jiří, František OPEKAR a Karel ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie. 1. vyd.* Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.
- [32] ČAKRT, Miroslav. *Metódy a postupy elektrochemickej analýzy I* [online]. [cit. 2023-05-15]. Dostupné z: <http://elektrochemie.cz/>
- [33] ABOLLINO, O., A. GIACOMINO a M. MALANDRINO. *Stripping Voltammetry.* In: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering [online]. Elsevier, 2018 [cit. 2023-05-18]. ISBN 9780124095472. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.14491-9
- [34] *POKROČILÉ PRAKTIKUM Z ANALYTICKÉ CHEMIE: NÁVODY K PRAKTICKÝM ÚLOHÁM pro studenty NANALD* [online]. Univerzita Karlova, 2018 [cit. 2023-05-08]. Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/navody.pdf>

ZOZNAM SKRATIEK

PSP – periodická sústava prvkov

LOD – medza detekcie

LOQ – medza kvantifikácie

AAS – atómová absorpčná spektrometria

XRF – röntgenová fluorescenčná spektrometria

CV-AAS – atómová absorpčná spektrometria metódou studených pár

AMA- pokročilý analyzátor ortuti

ICP-MS – hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou

DME – kvapkajúca ortuťová elektróda

SMDE – stacionárna ortuťová kvapková elektróda

HMDE – visíaca ortuťová kvapková elektróda

MFE – ortuťová filmová elektróda

ERV – elektrochemická rozpúšťacia voltametria

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obrázok 1: Vlastnosti ortuti (prevzaté z [3]).....	8
Obrázok 2: Cinabarit z východného Slovenska (prevzaté z [8])	10
Obrázok 3: Zjednodušený geochemický cyklus ortuti (prevzaté z [12])	11
Obrázok 4: Metylortuť a potravinový reťazec (prevzaté z [21])	14
Obrázok 5: Polarizačná krivka (prevzaté z [30])	17
Obrázok 6: scTRACE Gold elektróda (zvýraznená časť s Au mikrovláknom)	23
Obrázok 7: scTRACE Gold elektróda (tlačená referentná a pomocná elektróda).....	23
Obrázok 8: Zariadenie 663 VA Stand a Autolab potenciostat od spoločnosti Metrohm.....	24
Obrázok 9: Dátový výstup s porovnaním rôznych elektrolytov	27
Obrázok 10: Dátový výstup pri rôznej hodnote pH elektrolytu.....	28
Obrázok 11: Graf vplyvu času depozície na signál.....	29
Obrázok 12: Graf kalibračnej krivky v koncentračnom rozsahu 0-140 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	29
Obrázok 13: Graf metódy štandardného prídavku v koncentračnom rozsahu 0-60 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	30
Obrázok 14: Opakovateľnosť metódy.....	31
Obrázok 15: Graf závislosti výšky peaku na koncentrácii (modelová voda)	32
Obrázok 16: Dátový výstup analýzy vzorky povrchovej vody	33

ZOZNAM TABULIEK

Tabuľka 1: Nastavenie parametrov 663 VA Stand.....	25
Tabuľka 2: Koncentrácie ortuti v modelovej vode	33

PRÍLOHA

Metrohm Application Bulletin 422/2

Determination with the 884 Professional VA

Activation of the scTRACE Gold with the 884 Professional VA

Analysis

11 mL of the cleaning solution are pipetted into the measuring vessel. The activation is carried out using the parameters given under «Parameters for activation with the 884 Professional VA».

Measuring solution

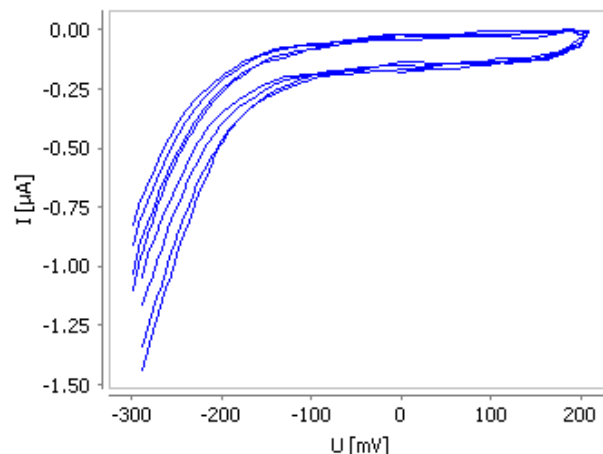
11 mL cleaning solution

Parameters for activation with the 884 Professional VA

Determination	
No. of replications	4
No. of additions	0
Voltammetric	
Measuring mode	CVS – Cyclic voltammetric stripping
Stirring rate	2000 min ⁻¹
Cyclic voltammetric pretreatment	
Start potential	-1.5 V
Vertex potential	1 V
No. of cycles	10
Potentiostatic pretreatment	
Potential 1	-1 V
Waiting time 1	10 s
Potential 2	-0.3 V
Waiting time 2	10 s
Equilibration time	5 s
Sweep	
Start potential	-0.3 V
First vertex potential	0.2 V
Second vertex potential	-0.3
Potential step	0.01 V
Sweep rate	0.4 V/s
Preparation cycles	0
Measuring cycles	1

More detailed method parameters can be found in the method printout, which is available as a separate document.

Example for the curves obtained during activation with the 884 Professional VA



Comments

The lifetime of the sensor will significantly be reduced if the activation is repeated or carried out more than once.

For more comments see chapter «Comments» at the end of the document.

Determination of mercury with the 884 Professional VA

Analysis

10 mL sample are pipetted into the measuring vessel and 1 mL electrolyte is added. The determination is carried out using the parameters given under «Parameters for Hg with the 884 Professional VA».

The concentration of Hg is quantified by two additions of Hg standard solution.

Measuring solution

10 mL sample

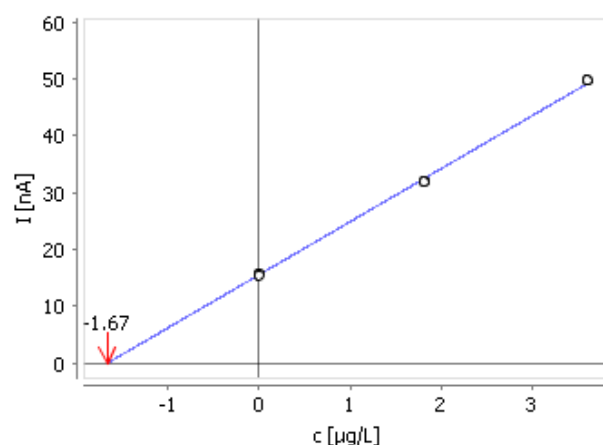
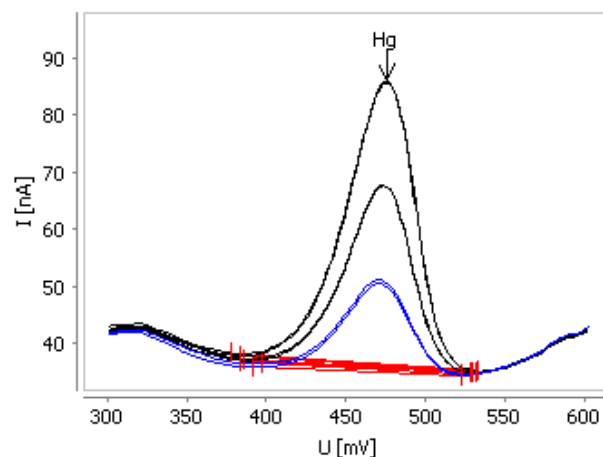
1 mL electrolyte

Parameters for Hg with the 884 Professional VA

Voltammetric	
Measuring mode	DP – Differential pulse
Stirring rate	2000 min ⁻¹
<i>Cyclovoltammetric pretreatment</i>	
Start potential	-0.3 V
Vertex potential	0.85 V
No. of cycles	5
<i>Potentiostatic pretreatment</i>	
Potential 1	0.75 V
Waiting time 1	10 s
Potential 2	0.3 V
Waiting time 2	90 s
Equilibration time	5 s
<i>Sweep</i>	
Start potential	0.3 V
End potential	0.6 V
Potential step	0.004 V
Potential step time	0.4 s
Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V
Pulse time	0.04 s
Substance	
Name	Hg
Characteristic potential	0.48 V

More detailed method parameters can be found in the method printout, which is available as a separate document.

Example for the determination of Hg with the 884 Professional VA



Results

Sample	$\beta(\text{Hg})$
Bottled mineral water	1.8 µg/L*

* sample spiked

Comments

See chapter «Comments» at the end of the document.

Cleaning of the scTRACE Gold with the 884 Professional VA

Analysis

10 mL ultrapure water and 1 mL electrolyte are pipetted into the measuring vessel. The cleaning is carried out using the parameters given under «Parameters for cleaning with the 884 Professional VA».

Measuring solution

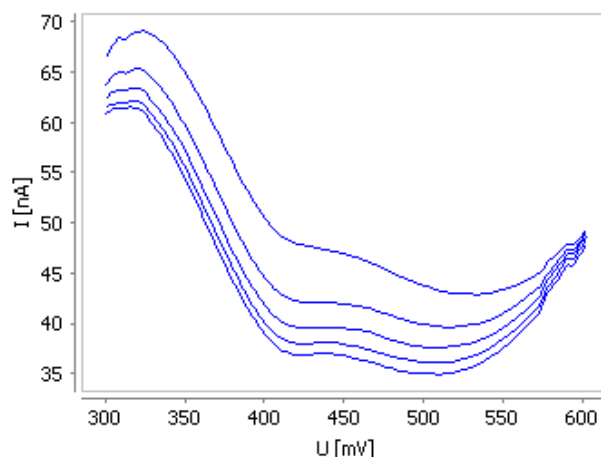
10 mL ultrapure water
1 mL electrolyte

Parameters for cleaning with the 884 Professional VA

Determination	
No. of replications	5
No. of additions	0
Voltammetric	
Measuring mode	DP – Differential pulse
Stirring rate	2000 min ⁻¹
Cyclovoltammetric pretreatment	
Start potential	-0.7 V
Vertex potential	1.0 V
No. of cycles	20
Potentiostatic pretreatment	
Potential 1	0.9 V
Waiting time 1	10 s
Potential 2	0.3 V
Waiting time 2	5 s
Equilibration time	5 s
Sweep	
Start potential	0.3 V
End potential	0.6 V
Potential step	0.004 V
Potential step time	0.4 s
Sweep rate	0.01 V/s
Pulse amplitude	0.05 V
Pulse time	0.04 V

More detailed method parameters can be found in the method printout, which is available as a separate document.

Example for the curves obtained during cleaning with the 884 Professional VA



Comments

Before the sensor is stored, it should be thoroughly rinsed with ultrapure water. To put it back into operation after the sensor had not been used for a while it is often sufficient to run a blank determination as described in the method «Determination of mercury with the 884 Professional VA», just replacing the sample by ultrapure water.

For more comments see chapter «Comments» at the end of the document.