

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO  
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

RTUŤ V ODPADNÍCH VODÁCH

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

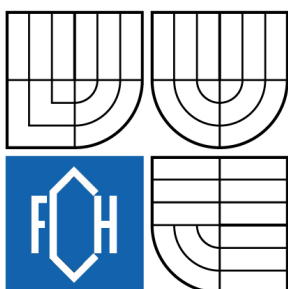
LUCIE PAŘÍKOVÁ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF  
ENVIRONMENTAL PROTECTION

## RTUŤ V ODPADNÍCH VODÁCH

MERCURY IN WASTE WATER

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

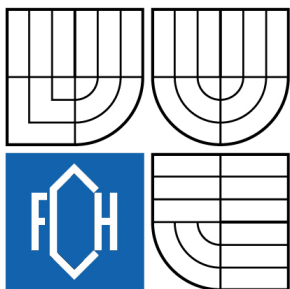
LUCIE PAŘÍKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. HANA DOČEKALOVÁ,  
CSc.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce

**FCH-DIP0266/2007**

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí

Student(ka)

**Paříková Lucie**

Studijní program

Chemie a technologie ochrany životního prostředí (M2805)

Studijní obor

Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)

Vedoucí diplomové práce

**prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.**

Konzultanti diplomové práce

### Název diplomové práce:

Rtuť v odpadních vodách

### Zadání diplomové práce:

V určeném časovém období bude stanovován obsah, případně formy, rtuti ve vzorcích vod z vybraných odběrových míst. Nalezené hodnoty budou zpracovány a příslušným způsobem vyhodnoceny.

### Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

---

Lucie Paříková  
student(ka)

---

prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.  
Vedoucí práce

---

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

---

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Předložená diplomová práce se zabývá monitoringem obsahu rtuti a jejích forem v odpadních vodách Fakulty chemické VUT v Brně v časovém intervalu od listopadu do dubna akademického roku 2007/2008.

Rtuť byla stanovována jako celková rtuť odběrem vzorku odpadní vody a analýzou na jednoúčelovém atomovém absorpčním spektrometru a v (bio)dostupných formách, tedy v podobě iontů, hydratovaných iontů a labilních komplexů, technikou difuzního gradientu v tenkém filmu. Jako sorpční gely byly využity gely s iontoměničem Chelex 100, který sorbuje labilní rtuťové specie a iontoměničem Duolite GT-73, který kromě labilních forem sorbuje i kineticky stabilnější sloučeniny rtuti. Duolite GT-73 byl porovnán s dříve používaným iontoměničem Spheron-Thiol, který již není komerčně dostupný.

Výsledné koncentrace rtuti stanovené přímo odběrem vzorku byly porovnány s koncentracemi (bio)dostupných forem stanovených pomocí techniky DGT. Celkové koncentrace rtuti a míra znečištění odpadních vod byla porovnána s limitními hodnotami udávanými kanalizačním řádem.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Odpadní vody, rtuť, technika difuzního gradientu v tenkém filmu (DGT), atomová absorpční spektrometrie

## **ABSTRACT**

This diploma thesis deals with monitoring of the content of mercury and its forms in waste water of Faculty of Chemistry, Brno University of Technology in the time period November - April of the academic year 2007/2008.

The total mercury was determined just after sampling of waste water by atomic absorption spectrometry using the single-purpose spectrometer AMA-254. An available forms, it means ions, hydrated ions and small labile complexes were measured by diffusive gradient in thin film technique. The gel with resin Chelex 100, which has the ability of sorption of labile mercury species, and Duolite GT-73 resin, which has the ability of sorption of not only labile but also of kinetic stabile compounds of mercury, were used as resin gels. Duolite GT-73 was compared with Spheron-Thiol resin which isn't commercially available any more.

The resulting mercury concentrations defined by direct sampling were compared with concentrations of available forms defined by DGT techniques. Total mercury concentration and impurity level of waste water were compared with the limit values of drainline.

## **KEY WORDS**

Waste water, mercury, diffusive gradient in thin film technique (DGT), atomic absorption spectrometry

PAŘÍKOVÁ, L. *Rtuť v odpadních vodách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 62 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité zdroje jsou správně a úplně citovány. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis diplomanta

*Poděkování:*

*Děkuji prof. RNDr. Haně Dočekalové, CSc. za příkladné vedení mé diplomové práce, za trpělivost, vstřícnost a poskytování cenných odborných rad.*

*Poděkování patří i Ing. Pavlu Divišovi, Ph.D. a Ing. Lukáši Brulíkovi za rady a pomoc v laboratoři.*

## OBSAH

1.	Úvod.....	7
2.	Cíl práce .....	8
3.	Teoretická část.....	9
3.1.	Rtuť .....	9
3.1.1.	Vlastnosti rtuti .....	9
3.1.2.	Zdroje znečištění životního prostředí rtutí .....	10
3.1.3.	Rozdělení chemických forem rtuti mezi složky vodního ekosystému.....	11
3.1.4.	Chemické a biologické přeměny rtuti ve vodních ekosystémech .....	11
3.1.5.	Bioakumulace rtuti ve vodních organismech .....	13
3.2.	Toxicita rtuti.....	13
3.2.1.	Anorganické sloučeniny rtuti .....	13
3.2.2.	Organické sloučeniny rtuti .....	14
3.2.3.	Mechanismus účinku rtuti v metabolismu živých organismů.....	14
3.3.	Metody stanovení rtuti .....	14
3.3.1.	Stabilita rtuti v roztocích .....	14
3.3.2.	Stanovení celkového množství rtuti .....	15
3.3.3.	Metody stanovení celkového množství rtuti .....	15
3.3.4.	Metody izolace chemických forem rtuti.....	16
3.3.5.	Metody stanovení chemických forem rtuti.....	16
3.3.6.	Přímé stanovení <i>in situ</i> : .....	17
3.4.	Technika difuzního gradientu v tenkém filmu .....	18
3.4.1.	Princip použití DGT techniky v roztoku .....	18
3.4.2.	Princip stanovení koncentrace iontů ve vodách .....	19
3.4.3.	Stanovení koncentrace kovů v roztoku .....	20
3.4.4.	Vzorkovací jednotka pro měření rtuti v roztoku: .....	22
3.4.5.	Gely pro stanovení rtuti.....	22
4.	Experimentální část .....	25
4.1.	Chemikálie .....	25
4.2.	Přístroje, pomůcky a zařízení .....	25
4.2.1.	Popis neutralizační stanice .....	26
4.2.2.	Popis analyzátoru AMA 254 .....	28
4.2.3.	Popis analýzy vzorku na přístroji AMA 254.....	30
4.3.	Pracovní postupy .....	30
4.3.1.	Obsluha přístroje AMA 254 .....	30
4.3.2.	Odběr vzorku odpadní vody .....	31
4.3.3.	Analýza vzorků odpadní vody.....	32
4.3.4.	Příprava difuzního gelu .....	32
4.3.5.	Příprava gelového roztoku .....	32
4.3.6.	Příprava sorpčních gelů .....	32
4.3.7.	Testy sorpčních gelů pro techniku DGT .....	33
4.3.8.	Příprava DGT vzorkovacích jednotek.....	33

4.3.9.	Základní test techniky DGT v modelovém roztoku kadmia .....	33
4.3.10.	Porovnání sorpčních gelů s iontoměničiči Duolite GT-73 a Spheron-Thiol .	34
4.3.11.	Závislost množství kovu navázaného v sorbentu na čase .....	34
4.3.12.	Aplikace DGT jednotek do neutralizační stanice.....	34
4.3.13.	Analýza sorpčních gelů .....	35
5.	Výsledky a diskuse.....	36
5.1.	Optimalizace podmínek stanovení Hg na jednoúčelovém atomovém absorpčním spektrometru AMA 254 .....	36
5.1.1.	Ověřování platnosti kalibrace.....	36
5.1.2.	Stanovení meze detekce metody a meze stanovitelnosti.....	36
5.2.	Analýza odebraných vzorků odpadní vody .....	36
5.2.1.	Monitoring koncentrace rtuti v reaktoru neutralizace .....	37
5.2.2.	Monitoring koncentrace rtuti v podzemní jímce 1 .....	38
5.2.3.	Monitoring koncentrace rtuti v podzemní jímce 2.....	39
5.3.	Práce s technikou DGT .....	42
5.3.1.	Ověření expanzního faktoru připravovaných gelů.....	42
5.3.2.	Stanovení rtuti v neexponovaných gelech.....	43
5.3.3.	Základní test techniky DGT v modelovém roztoku kadmia .....	43
5.3.4.	Srovnání vlastností sorpčních gelů s iontoměničiči Duolite GT-73 a Spheron-Thiolu .....	44
5.3.5.	Závislost množství kovu vázaném v sorbentu na čase .....	46
5.4.	Analýza vzorků odpadní vody technikou DGT.....	48
5.4.1.	Monitoring koncentrace rtuti v reaktoru neutralizace metodou DGT.....	48
5.5.	Porovnání celkové koncentrace rtuti získané přímo měřením odebrané vody s koncentracemi získanými metodou DGT s iontoměničiči Duolite GT-73 a Chelex 100.....	50
6.	Závěr.....	54
7.	Seznam použitých zdrojů .....	55
8.	Seznam použitých zkratk a symbolů .....	58
8.1.	Použité zkratky .....	58
8.2.	Použité symboly .....	59
9.	Přílohy .....	60

# 1. ÚVOD

Stále se rozvíjející průmysl a doprava, vyšší spotřeba energie, neustálý populační růst se spotřebním způsobem života a tím i zvyšující se produkce odpadu, mají negativní vliv na životní prostředí. V posledních letech se věnuje vyšší pozornost vlivu lidských aktivit na environmentální systém. Za mezník v ochraně životního prostředí můžeme považovat rok 1972, kdy Spojené národy svolaly do Stockholmu první světovou konferenci o životním prostředí.

V současnosti se do popředí zájmu dostává studium výskytu těžkých kovů a dalších specifických polutantů ve vodních tocích, vodních plochách, mořích a oceánech. Jednou z nejtoxičtějších a nejsledovanějších látek ve vodních ekosystémech je rtuť a její sloučeniny.

Výskyt a transport rtuti a jejích sloučenin ve vodním prostředí je odlišný od jiných těžkých kovů v důsledku vysoké tenze par kovové rtuti a vysoké reaktivity iontů. Rtuť snadno reaguje se sloučeninami obsahujícími koncové  $-SH$  a alkylové skupiny a tím má vysokou tendenci se akumulovat v potravních řetězcích, zvláště pak ve vodních ekosystémech.

Rtuť se ve všech typech přírodních vod vyskytuje v relativně nízkých koncentracích. Avšak voda kontaminovaná průmyslovými výrobami obsahuje mnohdy více rtuti než je legislativně povoleno. Proto je nezbytně nutné věnovat maximální pozornost právě odpadním vodám.

Změna složení nebo znečištění vodního ekosystému může narušit celou přírodní rovnováhu. Proto je nezbytné monitorovat a posuzovat nejen míru znečištění, ale i formy výskytu polutantů.

Okamžitá analýza vzorků přímo na místě je proveditelná pouze v málo případech. Většina vzorků musí být k analýze dopravena do laboratoře. Odběr vzorku, transport, skladování a úprava vzorku k analýze je spojena s nežádoucími fyzikálně-chemickými přeměnami. V současnosti se proto vyvíjejí nové možnosti *in situ* stanovení, které tyto problémy odstraňují. K hlavním přednostem *in situ* měření patří nejen eliminace nežádoucích vlivů spojených s manipulací se vzorkem, ale i možnost získání detailních časových a prostorových dat či možnost měření koncentračních gradientů a toků látek na přírodních rozhraních.



## 2. CÍL PRÁCE

Cílem diplomové práce je sledovat obsah rtuti a jejích forem v odpadních vodách Fakulty chemické VUT v Brně od listopadu do dubna akademického roku 2007/2008. Celkový obsah rtuti a její rozpuštěné formy budou analyzovány po odběru a úpravě vzorku přímo metodou atomové absorpční spektrometrie na přístroji AMA 254 a obsah labilních a (bio)dostupných forem bude stanoven pomocí techniky difuzního gradientu v tenkém filmu (DGT). Získané hodnoty budou vyhodnoceny, vzájemně srovnány a porovnány s limity povolenými Kanalizačním řádem [1].

### 3. TEORETICKÁ ČÁST

#### 3.1. Rtuť

##### 3.1.1. Vlastnosti rtuti

Rtuť – Hg (latinsky Hydrargyrum) se nachází v II. skupině periodické tabulky v podskupině zinku.

Rtuť je jediný kov, který je při normální teplotě kapalný a kromě vzácných plynů je jediným prvkem jehož páry jsou jednoatomové. Jediná významná ruda rtuti je Cinabarit (rumělka) HgS, která obsahuje 86,2% rtuti [2].

Rtuť je poměrně špatným vodičem tepla, ale dobrým elektrickým vodičem. Běžným oxidačním stavem je 0, 1+ a 2+, výjimečně se vyskytuje ve stavu 3+ [3]. Nejběžnější sloučeniny jednomocné rtuti jsou halogenidy, které obsahují iont  $Hg_2^{2+}$ . Jsou poměrně málo rozpustné ve vodě a proto jsou méně toxické než sloučeniny s dvojmocnou rtutí. Dvojmocná rtuť vytváří mnohem větší množství chemických sloučenin jako jsou oxidy, sulfidy, halogenidy, soli silných oxokyselin a koordinační sloučeniny obsahující velmi stálé sulfidické vazby (Hg-S). Organokovové sloučeniny rtuti obsahují jeden nebo dva uhlovodíkové zbytky navázané na atom kovu [4].

**Tab.3.1. Některé vlastnosti rtuti [1, 5]:**

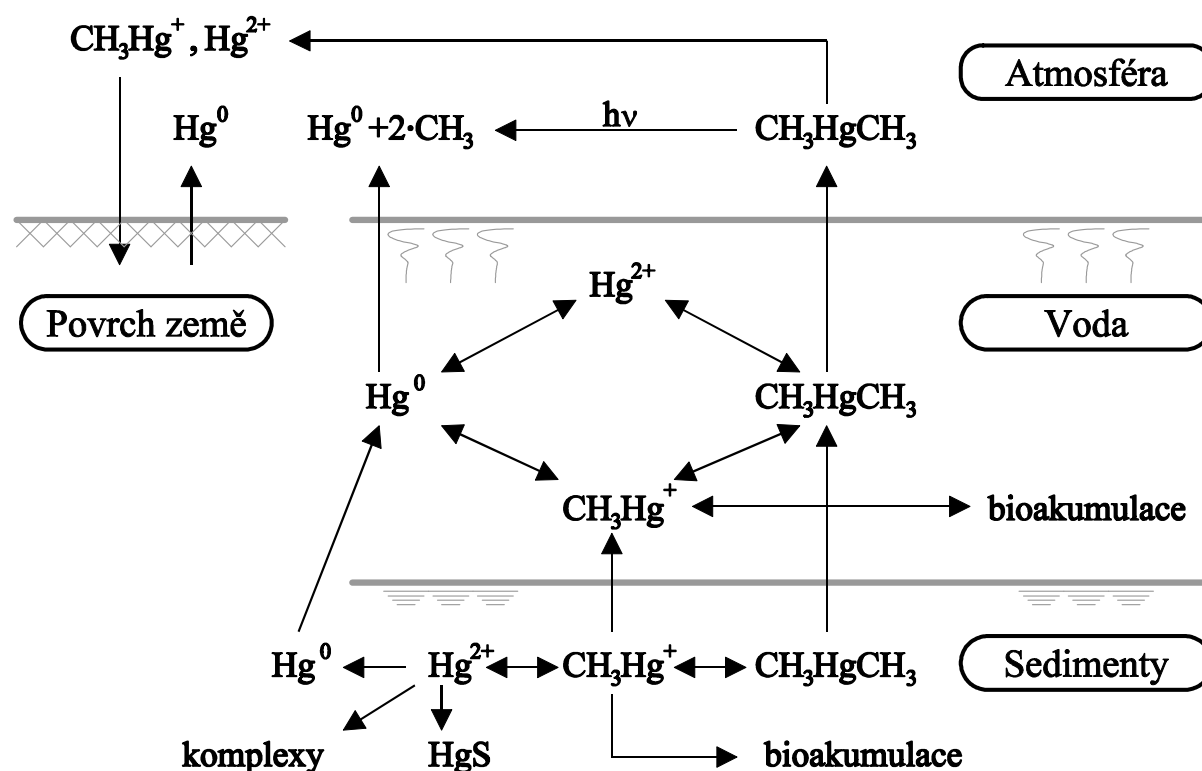
atomové číslo	80
atomová hmotnost	200,59 ( $\pm 0,03$ )
elektronová konfigurace	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$
hustota (25°C)	13,534 g/cm <sup>3</sup>
měrný elektrický odpor (20°C)	95,8 $\mu\Omega$ cm
teplota tání	-38,9 °C
teplota varu	357°C
R věty	R 23 Toxický při vdechování R 33 Nebezpečí kumulativních účinků R 50-53 Vysoce toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí
S věty	S 1/2 Uchovávejte uzamčené a mimo dosah dětí S 7 Uchovávejte obal těsně uzavřený S 45 V případě úrazu, nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení) S 60 Tento materiál nebo jeho obal musí být zneškodněn jako nebezpečný odpad S 61 Zabraňte uvolnění do životního prostředí. Viz speciální pokyny nebo bezpečnostní listy

### 3.1.2. Zdroje znečištění životního prostředí rtuť

Rtuť patří mezi kovy přirozeně se vyskytující ve všech složkách životního prostředí (obr.3.1.). Je v malé míře uvolňována z přírodních zdrojů jako je zvětvávání minerálů, sopečná činnost, lesní požáry a vypařování z oceánů a mokřadů. Hlavním zdrojem je však činnost člověka. Antropogenní zdroje činí přibližně 80%.

Mezi hlavní antropogenní zdroje rtuť patří vyluhování z hlušiny v lokalitách s aktivní i ukončenou těžbou rtuť, spalování uhlí a jiných fosilních paliv, vyluhování z odpadů obsahujících sloučeniny rtuť na skládkách, spalování odpadů ve spalovnách, používání fungicidů nebo vypouštění kontaminovaných odpadních a komunálních vod. I přes omezování těžby a používání rtuť, uniká v současné době do životního prostředí dvojnásobné až trojnásobné množství rtuť než tomu bylo v minulých stoletích.

Rtuť se dostává do atmosféry, pedosféry i do všech druhů přírodních vod, kde se snadno bioakumuluje a vstupuje do potravních řetězců. Podobně jako jiné perzistentní polutanty i páry a sloučeniny rtuť cyklují kolem zemské koule a následně ve značné míře kontaminují polární oblasti [3, 4].



Obr.3.1. Koloběh rtuť v přírodě [6]

### 3.1.3. Rozdělení chemických forem rtuti mezi složky vodního ekosystému

V atmosféře je přes 95% rtuti přítomno ve formě elementární (kovové) rtuti, která v ní zůstává od 6 dnů až po 2 roky. Část atmosférické rtuti je navázána na částičky a s nimi se ukládá zpět na zemi v podobě mokrého nebo suchého spadu snadněji než volná rtuť. Mokrou depozicí se na zemi vrací přibližně 66% atmosférické rtuti [7].

V sedimentech a v povrchových vodách se z anorganických forem rtuti vyskytuje nejčastěji v oxidačním stavu  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $[\text{HgOH}]^+$ ,  $[\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq})]^0$ ,  $[\text{HgOHCl}]^0$  a chlorkomplexy  $[\text{HgCl}]^+$ , až  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ . V odpadních vodách s mimořádně vysokou koncentrací chloridů je rtuť přítomna jako tri- a tetrachlorortuťnatan.

Ve vodě je v malém množství přítomna také rozpuštěná plynná rtuť. Těkavé formy rtuti jako je právě elementární rtuť nebo dimethylrtuť se z vodního prostředí snadno uvolňují do atmosféry.

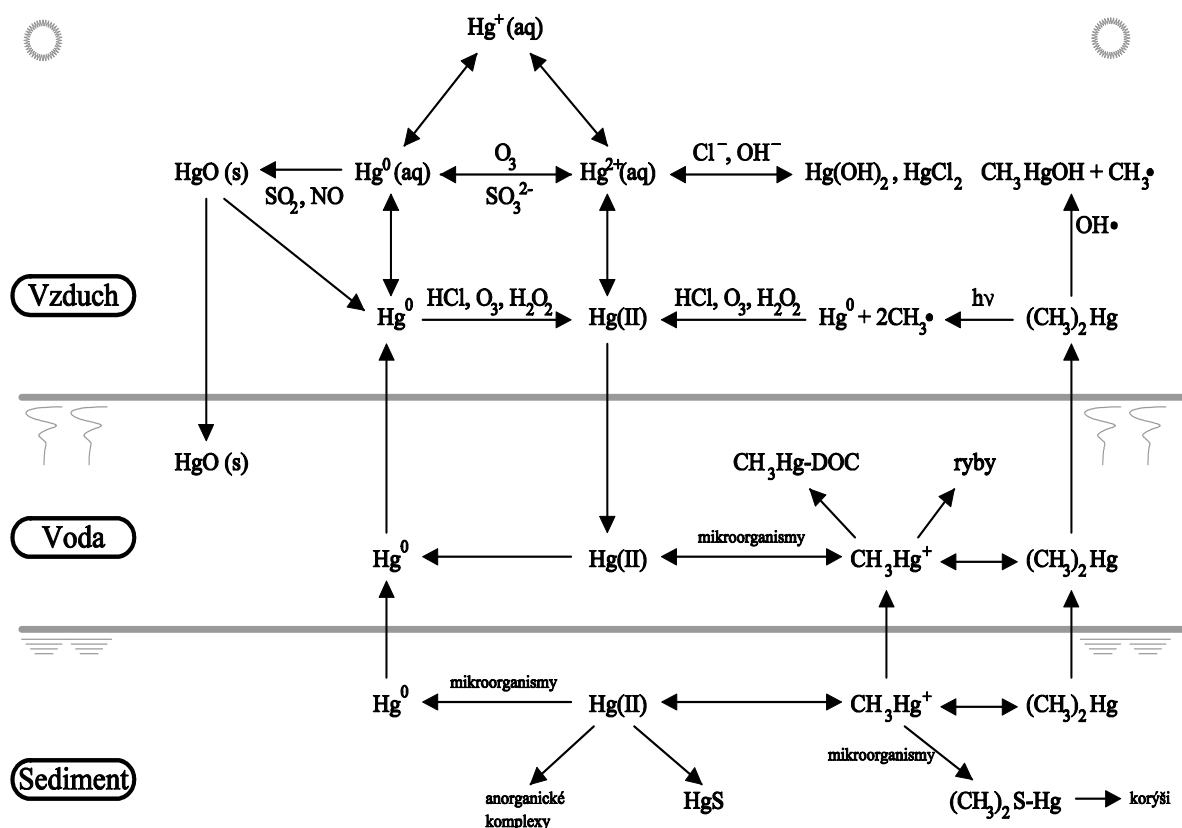
Z organických forem výskytu jsou nejvýznamnější methylderiváty: methylmerkurichlorid ( $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ) a dimethylrtuť  $[(\text{CH}_3)_2\text{Hg}]$ . Kation  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  existuje ve vodném roztoku v minoritním zastoupení. Vyskytuje se jako aquakomplex  $\text{CH}_3\text{HgOH}_2^+$ , kdy za určitých podmínek převažuje ve formě  $\text{CH}_3\text{HgOH}$  a při vyšší koncentraci chloridů jako  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ . Jednotlivé formy existence methylrtuti mají rozdílnou toxicitu.

Jako tuhá fáze se vyskytuje ve formě  $\text{HgO}$  nebo jako velmi málo rozpustný  $\text{HgS}$ . V alkalickém prostředí nebo při přebytku sulfidů se  $\text{HgS}$  může částečně rozpouštět za vzniku komplexů  $[\text{Hg}(\text{HS})_2]^0$ ,  $[\text{HgHS}_2]^-$  a  $[\text{HgS}_2]^{2-}$  [8].

### 3.1.4. Chemické a biologické přeměny rtuti ve vodních ekosystémech

Rtuť přítomná v životním prostředí může být transformována biotickou a abiotickou oxidací a redukcí, biologickými přeměnami mezi anorganickými a organickými formami rtuti a fotolýzou organických sloučenin rtuti. Tyto přeměny probíhají ve všech složkách životního prostředí jak je znázorněno na obrázku 3.2.

V atmosféře dochází nejčastěji k oxidaci elementární rtuti ozonem, kdy vzniká oxid rtuťnatý. Sloučeniny rtuti mohou být dále oxidovány nebo redukovány peroxidem vodíku nebo organickými peroxo-sloučeninami. Organokovové sloučeniny podléhají v atmosféře fotolýze.



Obr.3.2. Přeměny sloučenin rtuti ve složkách vodního ekosystému [4]

*aq* – kapalná fáze

*s* – pevná fáze

*DOC* – rozpuštěné organické látky

Hranice mezi složkami životního prostředí je znázorněna čarou

Z toxikologického hlediska patří mezi nejdůležitější biochemický proces methylace anorganické rtuti.

Methylace je mikrobiálně řízený proces probíhající ve většině případů za anaerobních podmínek. Mechanismus methylace rtuťnatých iontů ( $\text{Hg}^{2+}$ ) probíhá ve vodných sedimentech za přítomnosti většího počtu různých typů mikroorganismů (bakterie z rodů *Bifidobacterium*, *Chromobacterium*, *Enterobacter*, *Escherichia*, *Pseudomonas*) dle rovnice:



Rychlost methylace je závislá na koncentraci  $\text{Hg}^{2+}$ , přítomnosti organických i anorganických komplexotvorných látek, koncentraci kyslíku ve vodě, teplotě, pH (optimální je 4,7) a množství organismů.

Ve vodě probíhají také demethylační reakce kdy vzniká opět rtuťnatý iont [7].

### 3.1.5. Bioakumulace rtuti ve vodních organismech

Organokovové sloučeniny rtuti mají vysokou bioakumulační schopnost díky lyofilní povaze. Proto mohou snadno proniknout biologickými membránami. Vodní organismy přijímají sloučeniny rtuti buď přímo z vody nebo s potravou. Rozpuštěné formy jsou pak přijímány absorpcí nebo adsorpcí přes povrch těla nebo respiračními orgány.

Obsah celkové rtuti i methylrtuti ve vodních organismech vzrůstá s trofickou úrovní potravní pyramidy [12].

Rostliny přijímají rtuť nejčastěji přímo přes kořenový systém, ve kterém ji také nejvíce akumulují. Schopnost přijímat sloučeniny rtuti vzrůstá s rostoucí povrchovou plochou, dále je pak ovlivněna dalšími faktory jako je pH a výška humusové vrstvy. Rostlin, které mají schopnost vázat velké množství  $Hg^{2+}$  (*Azolla caroliniana*) se využívá k odstraňování rtuti z životního prostředí [13].

Bezobratlé organismy žijící v sedimentech (zoobentos) mají obvykle ve svých tkáních vyšší obsah rtuti než bezobratlé organismy žijící ve vodním sloupci.

Ryby akumulují sloučeniny rtuti z potravy i vodního prostředí. Více než 90 % rtuti ve svalovině dravých ryb je ve formě methylrtuti, akumulované z potravy. Její koncentrace vzrůstá s věkem jedince.

Nejvyšší hodnoty methylrtuti se vyskytují v těle predátorů jako vodních savců a ptáků, kteří ji přijímají s potravou. U savců je největší množství rtuti obsaženo v játrech a ledvinách. U ptáků v játrech, ledvinách a peři. Pelicháním peří se ptáci akumulované rtuti částečně zbavují [4, 12].

## 3.2. Toxicita rtuti

### 3.2.1. Anorganické sloučeniny rtuti

Rtuť a její sloučeniny patří mezi nejstarší průmyslové jedy. Na rozdíl od ostatních kovů je hlavním zdrojem otrav samotná rtuť. Nejběžnější příčinou je vdechování jejich par. Za normální teploty se může dosáhnout poměrně vysoké koncentrace par. Hygienicky závadná je již koncentrace  $0,1 \text{ mg/m}^3$ . Kovová rtuť se také může vstřebávat kůží.

Akutní toxicita  $LD_{50}$  (orálně pro člověka) je  $1,49 \text{ g/kg}$ . Akutní intoxikace není tak častá jako chronická. Nicméně mezi akutní a chronickou intoxikací z hlediska chorobných příznaků nejsou příliš velké rozdíly.

Podstatně větší toxicitu mají sloučeniny rtuťnaté, které jsou výrazně rozpustnější. Nejznámější otravou je otrava chloridem rtuťnatým. Dále pak chloridem rtuťným, síranem rtuťnatým, oxidem rtuťnatým, kyanidem rtuťnatým a dusičnanem rtuťnatým. Již po krátké chvíli se intoxikace projeví pálením v ústech, obtížným polykáním, sliněním, bolestmi na prsou a v břiše. Druhý den po intoxikaci jsou zduřelé slinné žlázy a začíná zánět ústní sliznice. Kolem zubních krčků se vytváří šedý lem a začnou vypadávat. Za 2 – 3 dny dojde k poruše ledvin a současně se projeví poškozená játra. Průběh otravy je většinou společný pro všechny anorganické sloučeniny rtuti bez ohledu na způsobu vstupu do organismu [14].

### 3.2.2. Organické sloučeniny rtuti

V organické formě se rtuť vyskytuje nejčastěji jako methylrtuť, která je také nejtoxičtější sloučeninou rtuti, methylderivát  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  a dimethylrtuť. Organokovové sloučeniny jsou přibližně desetkrát toxičtější než anorganické formy rtuti. Alkylderiváty jsou obecně více toxické než arylderiváty.

Organické sloučeniny rtuti mají mimořádně velkou schopnost akumulace v organismu a dále se přenášet potravinovým řetězcem. Methylrtuť je z toxikologického hlediska pro teplokrevné živočichy nejnebezpečnější. Kumuluje se nejen v organismu ženy, ale i v plodu i bez toho, aby matka jevila nějaké příznaky otravy.

Na rozdíl od anorganických forem rtuti jsou methylové a jiné alkylové sloučeniny mnohem nebezpečnější, protože působí na centrální nervový systém a zůstávají v organismu delší dobu a snadno se v organismu akumulují. Při otravě methylrtutí je závažná embriotoxicita a pravděpodobně i mutagenní a teratogenní účinky [15].

### 3.2.3. Mechanismus účinku rtuti v metabolismu živých organismů

Rtuť se vyznačuje velmi silnou afinitou k síře a  $-\text{SH}$  skupinám. Proto se pevně váže na thiolové skupiny bílkovin včetně enzymů, a negativně tak ovlivňuje jejich funkčnost. Rovněž se váže na sérový albumin a hemoglobin, a tím poškozuje krevní buňky. Vazba rtuti na buněčné membrány může inhibovat aktivní transport živin, zejména cukrů, membránami a zvyšovat permeabilitu membrán pro draslík. Následkem nedostatečného transportu cukrů do mozkových buněk může dojít k energetickému deficitu v těchto buňkách. Zvýšená propustnost membrán pro draslík způsobuje poruchy přenosů nervových impulzů z mozku [16].

## 3.3. Metody stanovení rtuti

### 3.3.1. Stabilita rtuti v roztocích

Odběr a uchovávání vzorku vody pro stanovení chemických sloučenin rtuti je velmi náročný na standardizaci podmínek, které by měly zaručit, že nedojde ke změně složení vzorku v procesu jeho odběru, uchovávání a analýzy. V případě chemických forem rtuti je třeba zajistit, aby v průběhu odběru a úpravě nedošlo k poklesu celkového množství rtuti a ke změně poměru jednotlivých forem rtuti.

Pokles celkového množství rtuti ve vzorku může nastat jednak adsorpcí na povrchu stěn odběrové nádoby, nebo na povrchu částic. Dalším významným zdrojem ztrát je odpařování a transformace těkavých chemických forem rtuti.

Při stanovení chemických forem rtuti ve vodách sehraje nepříznivou roli ponechání částic organické hmoty, proto se doporučuje již v místě odběru, odfiltrovat rozpuštěnou organickou hmotu a upravit pH okyselením tak, aby se zvýšila rozpustnost chemických forem rtuti ve vodném roztoku.

Stabilita vzorků se podpoří používáním konzervačních činidel. Pro anorganickou rtuť se používají silné minerální kyseliny ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) v kombinaci s oxidačními činidly

( $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ). Tohoto druhu konzervace však nelze použít pro roztoky určené ke stanovení chemických forem rtuti. Roztoky s koncentrací větší než  $1 \text{ mg.l}^{-1}$  by měly být stabilní po dobu jednoho měsíce, roztoky s nižší koncentrací by měli vykazovat stabilní hodnoty po dobu jednoho týdne [17].

Páry rtuti pronikají polyethylenem i teflonem, proto se doporučuje k odběru vzorků používat skleněné nebo křemenné nádoby [18].

### 3.3.2. Stanovení celkového množství rtuti

#### 3.3.2.1 Rozklad vzorků

Pro stanovení celkové rtuti v environmentálních vzorcích se používá úplná mineralizace vzorku nejčastěji silnými minerálními kyselinami např. konc.  $HNO_3$ , konc.  $HCl$  a směsí kyseliny dusičné s kyselinou sírovou.

Dále je nutné všechny chemické formy rtuti převést do jedné formy. Vzhledem ke stabilitě chemických forem, jsou organické formy rtuti převedeny na rtuť anorganickou ( $Hg^{2+}$ ). Nejúčinnější je chemická oxidace se současným působením UV záření (fotooxidace) [19].

### 3.3.3. Metody stanovení celkového množství rtuti

K vlastnímu stanovení se používá atomová absorpční spektrometrie (AAS), atomová fluorescenční spektrometrie (AFS), atomová emisní spektrometrie (AES)

Techniky využívají pro stanovení rtuti metodu generování studených par (CV). Metoda využívá toho, že rtuť má dostatečnou tenzi par i za laboratorní teploty, takže je možné za této teploty přímo měřit absorpci nebo fluorescenci odpovídající koncentraci volných atomů rtuti.

Páry rtuti mohou být ze vzorku uvolněny buď chemickými reakcemi v roztocích nebo termooxidačními reakcemi na suché cestě. K uvolnění par rtuti mokrou cestou se užívá přísadku redukčního činidla nejčastěji tetrahydridoboritanu sodného. Páry rtuti vytvořené ve vyvíjecí nádobě jsou přes sušící trubice transportovány do měřící cely. Rtuť se při aplikaci postupu na mokré cestě musí v roztoku nacházet ve dvojmocné formě, aby mohla být efektivně redukována do atomové formy. Ke stanovení nízkých koncentrací rtuti se využívá zachycení rtuti na amalgamátoru a teprve poté je amalgamátor zahřát a rtuť je vypuzena do měřící cely [20].

#### 3.3.3.1 Atomová absorpční spektrometrie

Různé techniky atomové absorpční spektrometrie se liší citlivostí a způsobem atomizace vzorku. Ke stanovení rtuti se měří absorpce záření na rezonanční čáře rtuti 253,7 nm. Plamenová atomová absorpční spektrometrie i atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací mají malou citlivost. Proto se využívá atomová absorpční spektrometrie s metodou generování studených par, která se vyznačuje velmi dobrou citlivostí a vysokou selektivitou. Monoatomická pára rtuti, získaná redukcí  $Hg^{2+}$  v roztoku, je proudem vzduch, argonu nebo dusíku transportována do absorpční průtokové kyvety [20].



### **3.3.3.2 *Atomová fluorescenční spektrometrie***

I při stanovení atomovou fluorescenční spektrometrií se využívá metody generování studených par. Metoda CV-AFS má velmi nízkou mez detekce, vysokou selektivitu a dynamický lineární rozsah. Často je metoda vybavena amalgamační prekoncentrační jednotkou, která dále zvyšuje citlivost stanovení [27].

### **3.3.3.3 *Jednouúčelový atomový absorpční spektrometr AMA 254***

Pro stanovení celkového obsahu rtuti byl vyvinut speciální analyzátor AMA 254 (Advanced Mercury Analyser). Tento analyzátor umožňuje přímé stanovení obsahu rtuti v přesně známém objemu či navážce bez potřeby chemické předúpravy. Rozklad vzorku probíhá přímo v analyzátoru v uzavřeném systému. Využitím techniky generování par kovové rtuti s následným zachycením a nabohacením na zlatém amalgamátoru se dosahuje mimořádně vysoké citlivosti stanovení a nezávislosti výsledku stanovení na matici vzorku [21].

### **3.3.4. *Metody izolace chemických forem rtuti***

Izolace chemických forem rtuti z vod a zvláště pak z biologických materiálů patří mezi nejkomplicovanější část analýzy. Nesmí při ní docházet k transformaci a úniku jednotlivých chemických forem rtuti, extrakční výtěžky musí být kvantitativní a reprodukovatelné.

Při stanovení chemických forem rtuti se používají mírnější extrakční podmínky, tak aby nedocházelo k transformaci jednotlivých chemických forem, ale zároveň aby výtěžky chemických forem rtuti byly kvantitativní. Izolace chemických forem rtuti z biologických materiálů se provádí kyselou nebo alkalickou hydrolyzou. Lze je provést buď klasickou destilací, destilací s vodní parou, extrakcí v systému kapalina-kapalina, superkritickou fluidní extrakcí nebo některou z moderních technik [22].

### **3.3.5. *Metody stanovení chemických forem rtuti***

Pro rozlišení jednotlivých forem rtuti se využívá rozdílů v chemických i fyzikálních vlastnostech těchto forem.

Analýze se provádí kombinovanými (tandemovými) technikami, které spojují separační metody jako je plynová chromatografie nebo vysoce účinná kapalinová chromatografie, s prvkově selektivní detekcí. Umožňuje tak selektivně a velmi citlivě stanovit všechny přítomné chemické formy [28].

#### **3.3.5.1 *Plynová chromatografie***

Při separaci chemických forem rtuti plynovou chromatografií je důležité převést všechny analyty chemickou modifikací na těkavé, termicky stabilní formy. Při derivatizaci nesmí docházet k porušení původních vazeb v analyzovaných chemických formách rtuti. Derivatizace také slouží k vyizolování analytů z matrice. Nejčastěji se používá derivatizace tetraethylboritanem sodným. K izolaci a prekoncentraci se používá moderní metoda

mikroextrakce na pevné fázi SPME, která umožňuje dávkování vzorku do plynového chromatografu přímo vložením vlákna s prekoncentrovaným analytem.

Pro vlastní chromatografickou separaci se používají kapilární chromatografické kolony s nepolárními typy fází na bázi poly(dimethylsiloxanu)

### 3.3.5.2 Vysoce účinná kapalinová chromatografie

Vysoce účinná kapalinová chromatografie se využívá v kombinaci s hmotnostním spektrometrem jako detektorem. Hlavní výhodou kapalinové chromatografie je jednodušší příprava vzorku před vlastním HPLC stanovením.

Separace chemických forem rtuti se provádí v kolonách využívajících chelatačních nebo ion-párových interakcí [4, 22].

### 3.3.6. Přímé stanovení *in situ*:

Monitoring kovů v přírodních systémech je často spojen se vzorkováním, následnou dopravou do laboratoře a skladováním a vlastní analýzou. Tento postup, tzv. *on site* analýza, neposkytuje mnohdy spolehlivá data o chemických formách kovů.

Postupy *in situ* řeší problémy se vzorkováním, skladováním, změnami fyzikálně chemických parametrů jako např. redoxních podmínek. *In situ* postupy tedy eliminují transformaci přítomných forem analytů do forem jiných, minimalizují cenu sběrných dat, umožňují měření v nepřístupných oblastech a podávají informace o tocích a koncentračních gradientech sledovaných analytů v přírodních systémech [23].

Mezi nejběžnější *in situ* metody analýzy vodných systémů patří použití elektrod, které kontinuálně zaznamenávají informace o koncentraci definovaných chemických forem ve sledovaném systému. Dalším typem *in situ* měření jsou různé varianty voltametrických technik. Třetí typ měření je spojený s *in situ* vzorkováním založeným na difuzi analytu semipermeabilní membránou do vzorkovacího média a jeho následnou analýzou v laboratoři. Mezi tento typ měření patří dialýza, technika difuzní rovnováhy v tenkém filmu (DET technika) a technika difuzního gradientu v tenkém filmu (DGT technika), které je tato diplomová práce věnována [24].

### 3.4. Technika difuzního gradientu v tenkém filmu

Technika Difuzního gradientu v tenkém filmu neboli DGT technika (Diffusive Gradient in Thin-films technique) je novou *in situ* technikou vzorkování kovů ve vodních systémech a to ve vodách, vodních sedimentech nebo půdách. Poprvé byla popsána v roce 1994 Williamem Davisonem a Hao Zhang z Lancasterske University v Anglii [9].

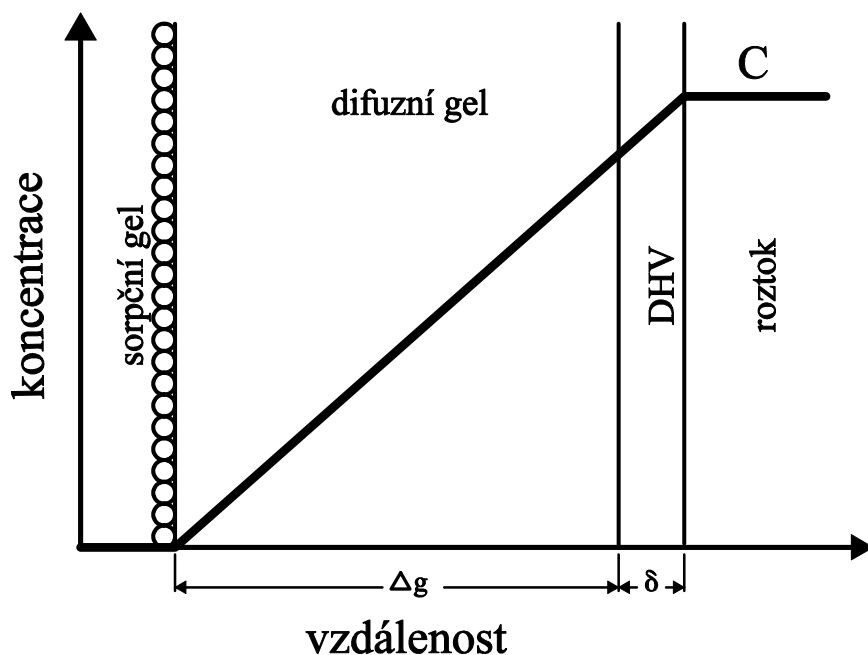
Je to prekoncentrační metoda založená na kinetické separaci specií z roztoku a jejich kumulaci v sorpčním mediu [25].

Umožňuje stanovení stopových množství kovů, fosfátů, sulfidů a radionuklidů. Měření průměrných koncentrací ve sladkovodních nebo mořských vodách. DGT techniku lze použít při monitorování vodných systémů pro stanovení časově průměrných koncentrací látek. Pro analýzu se zaměřením na labilní anorganické a organické formy kovů, které lze považovat za (bio)dostupné [26].

#### 3.4.1. Princip použití DGT techniky v roztoku

DGT technika je založená na difuzi sledované látky rozpuštěné v roztoku přes membránový filtr a difusní vrstvu až k sorpčnímu gelu. Zde dochází k její kumulaci a imobilizaci až do vyčerpání kapacity sorbentu.

Ihned po ponoření vzorkovací jednotky do roztoku se vytvoří difuzní hraniční vrstva  $\delta$ , neboli rozhraní mezi roztokem a membránovým filtrem, kde se molekuly šíří výhradně molekulovou difusí. Po několika minutách se v difusním gelu tloušťky  $\Delta g$  ustaví lineární koncentrační gradient. Jestliže tento gradient zůstává během doby měření konstantní, lze vypočítat tok analytu podle I. Fickova zákona difuze (Obr.3.3).



Obr.3.3. Ustavení lineárního koncentračního gradientu [23]

$\Delta g$  – tloušťka difuzní vrstvy ( difuzního gelu)

$\delta$  – difuzní rozhraní mezi difuzní vrstvou a roztokem

$C_b$  – koncentrace roztoku

DHV – difuzní hraniční vrstva

### 3.4.2. Princip stanovení koncentrace iontů ve vodách

Tok látky  $J$  ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) difuzním gelem je popsán I. Fickovým zákonem difuze:

$$J = D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3.2)$$

kde  $D$  je difuzní koeficient ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) a  $dc/dx$  je koncentrační gradient ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-4}$ )

Difuzní vrstva je tvořena difuzním gelem tloušťky  $\Delta g$  a hraniční difuzní vrstvou tloušťky  $\delta$ . Pak můžeme tok iontů rozepsat:

$$J = D \cdot \frac{(C_b - C')}{(\Delta g + \delta)} \quad (3.3)$$

kde  $C_b$  je koncentrace iontů kovu ve vnějším roztoku ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),  $C'$  je koncentrace iontů na rozhraní sorpčního a difuzního gelu.

Za předpokladu že jsou látky pevně a dostatečně rychle vázány sorpční vrstvou, je koncentrace na rozhraní sorpčního a difuzního gelu  $C_b$  nulová. V dobře míchaných roztocích je tloušťka hraniční difuzní vrstvy zanedbatelně malá ve srovnání s tloušťkou difuzní vrstvy  $\Delta g$ . Pokud sorpční gel není nasycen, může být tok iontů zjednodušen:

$$J = D \cdot \frac{C_b}{\Delta g} \quad (3.4)$$

Tok látky lze definovat i hmotnostním tokem

$$J = \frac{M}{At} \quad (3.5)$$

kde  $M$  (g) je množství iontů akumulovaných sorpčním gelem,  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) plocha exponované části gelu, kterou prošly ionty za čas  $t$  (s)

Množství iontů akumulovaných v sorpčním gelu lze vypočítat dle vztahu:

$$M = C_e \cdot \frac{V_g + V_e}{f_e} \quad (3.6)$$

kde  $V_g$  ( $\text{cm}^3$ ) je objem sorpčního gelu,  $V_e$  ( $\text{cm}^3$ ) je objem vhodného elučního činidla,  $C_e$  ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) je koncentrace iontu v eluátu a  $f_e$  je eluční faktor. Ten je dán poměrem mezi množstvím kovu, který lze eluovat ze sorbentu a celkovým množstvím kovu vázaným během doby expozice v sorpční vrstvě. Udává množství kovu které se vyluhuje v jednom elučním kroku z celkového sorbovaného množství.

Spojením zjednodušené rovnice pro tok iontů a rovnice pro hmotnostní tok iontů získáme vztah pro výpočet koncentrace iontu ve vnějším roztoku, pomocí měřitelných hodnot a tabelovaného difuzního koeficientu ( $D$ ):

$$C_b = \frac{M \cdot \Delta g}{D \cdot t \cdot A} \quad (3.7)$$

kde  $M$  (g) je množství iontů akumulovaných v sorpčním gelu,  $\Delta g$  je tloušťka difuzní vrstvy,  $D$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) je difuzní koeficient při dané teplotě,  $t$  (s) je doba expozice a  $A$  je plocha exponované části gelu [26, 28].

### 3.4.3. Stanovení koncentrace kovů v roztoku

Koncentrace labilních specií kovů je pak vypočtena z množství kovů akumulovaných v sorpčním gelu po známé době expozice.

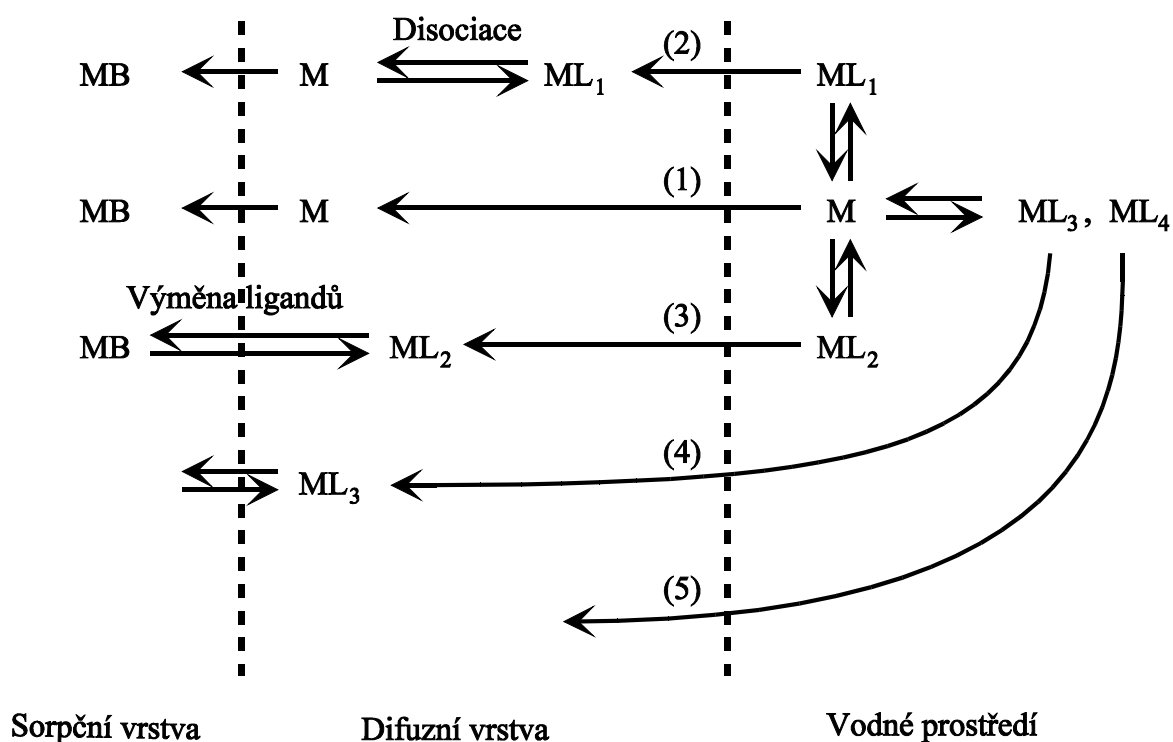
Rtuť, je v sorpčním gelu vázána silnou kovalentní vazbou, proto ji nelze vyluovat elučním činidlem jak tomu bývá u ostatních kovových prvků. Proto je analyzován přímo sorpční gel vhodnou destruktivní metodou v našem případě jednoúčelovým atomovým absorpčním spektrometrem AMA 254 [30].

Množství kovu zachyceného na iontoměničích a následně změřeného jednou z analytických metod však nemusí vypovídat o jeho celkové koncentraci v roztoku. Sorpční gel hromadí

pouze ty formy kovu, které se difuzí přes difuzní gel dostanou k iontoměničce a jsou schopny se na něj vázat.

K rozdělení jednotlivých forem rtuti lze využít dvou toků a to kinetického (podle lability iontů), použitím různě silných difuzních gelů a podle velikosti (zda ionty projdou póry v difuzní vrstvě), použitím gelů s různými průměry pórů.

Obrázek 3.4. schématicky znázorňuje mechanismy probíhající při difuzi. V roztoku jsou přítomny volné kovové ionty  $M$  a komplexní sloučeniny  $ML_x$ . Volný kovový iont projde difuzní vrstvou a hromadí se v sorpční vrstvě. Koncentrace iontu  $M$  v sorpční vrstvě je tak vyšší o koncentraci iontu vázaného v komplexu  $ML_1$ , který po průchodu difuzní vrstvou disociuje a hromadí se v sorpční vrstvě. Disociace tohoto komplexu závisí na tloušťce difuzní vrstvy. U komplexu jako je  $ML_2$  dochází po průchodu difuzní vrstvou k výměně ligandů mezi iontoměničcem v sorpční vrstvě a komplexem a iont  $M$  se váže na sorpční gel. Iont v komplexu  $ML_3$  je vázán silnou kovalentní vazbou, proto k výměně ligandů nedochází. Komplex  $ML_4$  je příliš velký a proto vůbec neprochází póry v difuzní vrstvě [31].



Obr.3.4. Schematické znázornění mechanismů probíhající při difuzi[31]

$M$  – volný kovový iont

$ML_1$  – rozložitelný komplex

$ML_2$  – komplex vyměnitelný v iontoměničkové fázi

$ML_3$  – inertní komplex k iontoměničkové fázi

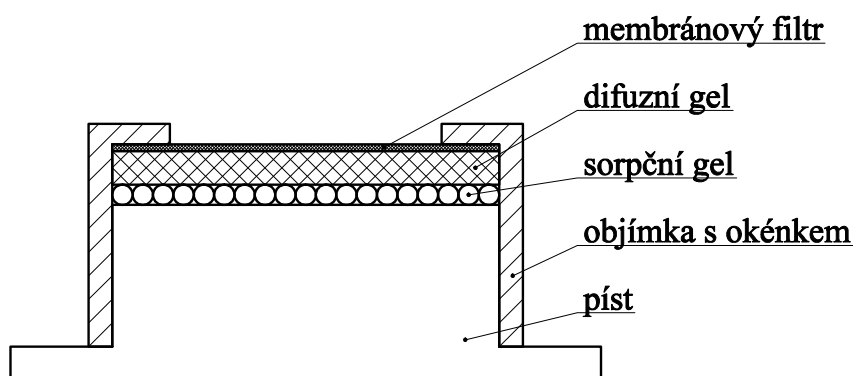
$ML_4$  – velký komplex, který neprošel póry difuzní vrstvi

### 3.4.4. Vzorkovací jednotka pro měření rtuti v roztoku:

Vzorkovací jednotka DGT působí jako pasivní vzorkovač. Průřez jednotkou je znázorněn na obrázku 3.5.

Jde o jednoduchou, plastovou vzorkovací jednotku tvaru pístu. Na horní části pístu je položen polyakrylamidový sorpční gel se zakomponovaným iontoměničem, který je překryt agarózovým difuzním gelem o přesně známé tloušťce. Ten je chráněn membránovým filtrem, který překrývá celý difuzní gel a zabraňuje jeho mechanickému poškození při expozici v přírodních vodních systémech.

Výhodou je velmi snadná manipulace se vzorkovací jednotkou.



Obr.3.5. Průřez DGT vzorkovací jednotkou

### 3.4.5. Gely pro stanovení rtuti

#### 3.4.5.1 Agarozový difuzní gel

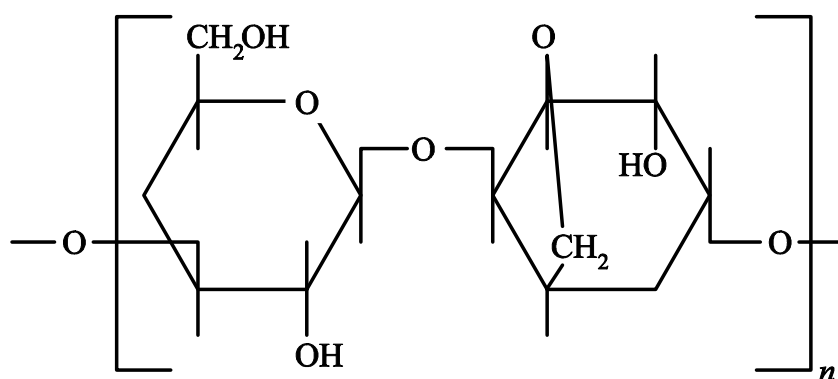
Rtuťové ionty se kovalentně vážou na amidové skupiny běžně používaných polyakrylamidových difuzních gelů. Tím je porušena volná difuze i I. Fickův zákon difuze. Z tohoto důvodu nelze pro stanovení rtuti použít polyakrylamidový difuzní gel. V [30] byl měřen a doporučen gel agarosový.

Agarosa je lineární polysacharid získaný z mořských řas čeledi *Gelidaceae*, *Gracilariaceae*, a *Pterocladaceae*. Základní stavební jednotkou agarozy je disacharid agarobioza znázorněný na obr.3.6. (vzájemně vázaná  $\beta$ -D-galaktopyranosa a 3,6-anhydro- $\alpha$ -L-galaktopyranosa).

Agarozový gel vzniká při ochlazení roztoku agarozy, která tuhne při 26 °C. Při ochlazení tvoří dříve volná vlákna agarozy postupně dvě formy prostorového šroubovicového uspořádání pomocí vodíkových vazeb a hydrofobních interakcí, takže vytvoří trojrozměrnou prostorovou síť [36].

Vzniklý gel má póry  $> 20$  nm a umožňuje difuzi i velkých přírodních komplexů s fulvovými a huminovými kyselinami. [25]

Difuzní koeficient rtuti v agarozovém gelu je  $8,97 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [30].



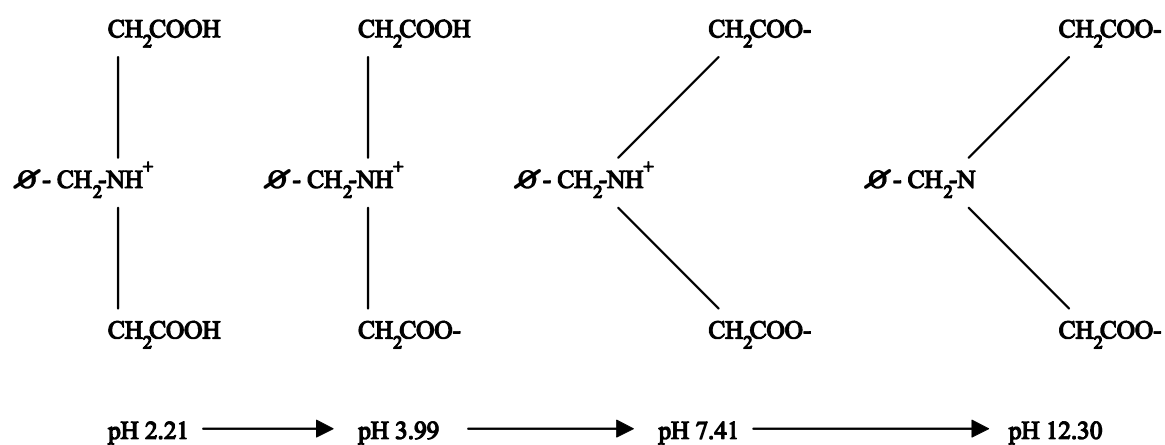
Obr.3.6. *Strukturní vzorec agarobiozy [35]*

### 3.4.5.2 *Sorpční gel s iontoměničem Chelex 100*

Nejčastěji používaným iontoměničem v technice DGT je Chelex 100 zakotvený v polyakrylamidovém gelu. Chelex 100 je styren-divinylbenzenový komplex na kterém jsou navázané dvě specifické funkční skupiny kyseliny iminodioctové (obr.3.7.).

Selektivita Chelexu 100 vůči iontům kovů odpovídá selektivitě kyseliny iminodioctové. Aktuální selektivita závisí na pH, iontové síle a přítomnosti komplexačních činidel [32].

Pro stanovení kovů technikou DGT za použití iontoměniče Chelex 100 bylo nalezeno optimální pH v rozmezí 4,5 – 9, což odpovídá hodnotám pH většiny přírodních vod. Technika DGT s iontoměničem Chelex 100 poskytuje spolehlivé výsledky v roztocích o iontové síle větší než  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  [33].



Obr.3.7. *Změna struktury Chelexu 100 s růstem pH [32]*





## 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1. Chemikálie

#### 4.1.1.1 Chemikálie pro přípravu gelů:

- Akrylamid 40%, Merck, Darmstadt, SRN
- Agarozové síťovadlo (Cross-Linker), DGT Research Ltd, Lancaster, UK
- TEMED (N, N, N',N'-tetramylethylendiamin) Sigma-Aldrich GmbH, Steinheim, SRN
- Peroxosíran amonný, Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, SRN
- Chelex 100 Resin, Bio-Rad Laboratories, Hercules, USA
- Duolite GT-73 Resin, Supelco, Bellefonte, USA
- Spheron-Thiol, Lachema, Brno, ČR
- Agaroza, Merck, Darmstadt, SRN

#### 4.1.1.2 Chemikálie pro odběr vzorku:

- kyselina dusičná, p.a. 65%, Penta, výrobní divize Chrudim, ČR
- kyselina chlorovodíková, p.a. 35%, ML chemica, Troubsko, ČR
- dichroman draselný, Lachema, Brno, ČR

Při přípravě modelových roztoků byla použita deionizovaná voda. Na přípravu gelů a ostatních experimentů byla použita ultračistá voda, jejíž specifická vodivost byla  $0,05 - 0,055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.1.1.3 Chemikálie pro přípravu modelových roztoků:

- standardní roztok Cd  $1,000 \pm 0,002 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  – Analytika Praha, Česká republika
- standardní roztok Hg  $1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ , Astasol®-Hg, Analytika Praha, ČR

### 4.2. Přístroje, pomůcky a zařízení

- jednoúčelový atomový absorpční spektrometr AMA 254, Altec s.r.o., Praha ČR
- Atomový absorpční spektrometr s elektrotermickou atomizací AAS ZEE nit 60, Analytik Jena AG, SRN
- analytické váhy A&D, Company Limited
- vařič ETA 2107, ETA
- minishaker, IKA WORIS, INC., USA
- mikropipety, Labsystems Helsinky, Finsko
- sušárna, model 500, Memmert
- neutralizační stanice FCH, VUT Brno

#### 4.2.1. Popis neutralizační stanice

Odpadní vody z výukových laboratorních prostor jsou shromažďovány ve 2 podzemních betonových jímkách, ve kterých dochází k akumulaci surových odpadních vod. V těchto jímkách dochází k prvotní neutralizaci kyselých a zásaditých roztoků, které do jímek přicházejí, k sedimentaci vodou přinesených pevných částic a k odloučení solí vzniklých při neutralizačních reakcích. Po určité době je voda ze sběrných jímek čerpána do vlastního reaktoru neutralizace, kde dochází k úpravě pH odpadní vody.

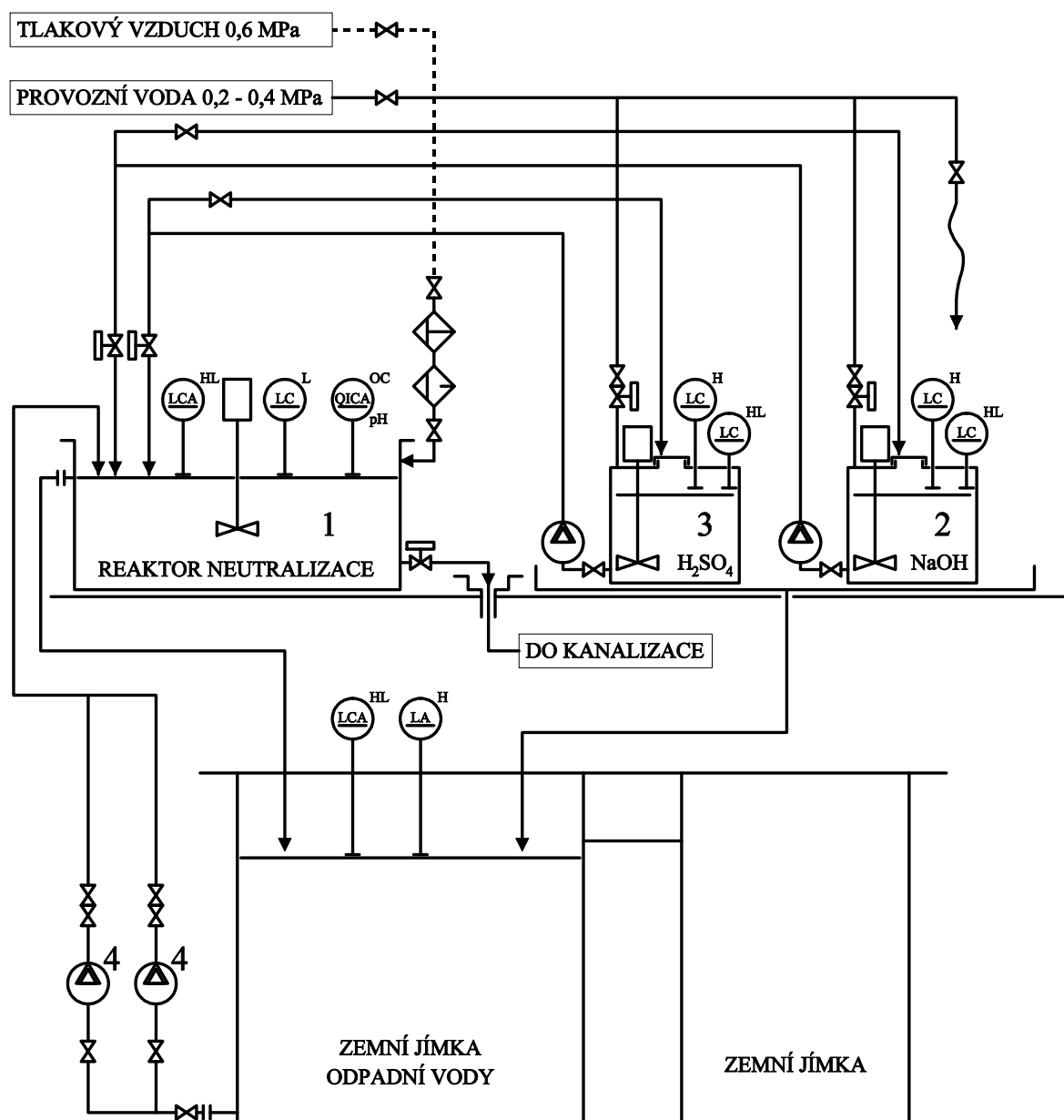
Technologické schéma neutralizační stanice je znázorněno na obrázku 4.1.

Reaktor se skládá z následujících částí:

- reaktor neutralizace – nádrž z PVC se vstupním otvorem a pneumaticky ovládanou klapkou pro vypouštění. Nádrž je vybavena míchacím zařízením a řídicí jednotkou, která zajišťuje dávkování chemikálií pomocí skleněných, pneumaticky ovládaných dávkovacích ventilů, podle naměřeného pH. Součástí reaktoru jsou i hladinoměry a elektroinstalace.
- zařízení na přípravu chemikálií – 2 plastové nádrže o objemu 200 l s míchadlem a čerpadlem, které jsou řízeny automaticky podle výšky hladiny. Pro přípravu 10% neutralizačních roztoků se použije provozní voda z potrubního systému. Plastová nádrž pro přípravu NaOH se napustí vodou, zapne míchadlo a poté se pozvolna přidává 20 kg pevného NaOH. Na přípravu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se nádrž naplní 185 litry vody a za stálého míchání ručním míchadlem se přilévá 11 litrů 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- čerpací technika – chemické odstředivé čerpadlo k čerpání surové vody z akumulací jímky do reaktoru. Čerpadlo je umístěno v suché jínce v blízkosti akumulací jímky. Chod čerpadla je ovládán automaticky, kdy závisí na výšce hladiny v reaktoru neutralizace.

Maximální provozní výkon neutralizační stanice je 2 500 l/hod.

Neutralizace odpadních vod a všechny elektrospotřebiče jsou řízeny automaticky. Do reaktoru se na základě signálu elektrody pH dávkuje NaOH nebo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pomocí regulátoru pH. Při dávkování kyseliny nebo zásady se automaticky zapíná míchadlo reaktoru. Po splnění hodnoty pH je objem reaktoru vypuštěn pomocí pneumatické klapky do kanalizace. [10, 11]



Obr.4.1. *Technologické schéma neutralizační stanice*

- 1 – reaktor neutralizace
- 2 – zásobní plastová nádrž roztoku hydroxidu
- 3 – zásobní plastová nádrž kyseliny
- 4 – čerpadlo surové vody

#### 4.2.2. Popis analyzátoru AMA 254

Blokové schéma přístroje AMA254 je uvedeno na obrázku 4.2.

Dávkovací zařízení **1** a dávkovací lodička **21** složí k zavádění vzorku do přístroje.

Vstupní část spalovací trubice **2** slouží pro termický rozklad vzorku pomocí spalovací pece **4**. Druhá část spalovací trubice je vyplněna katalyzátorem, vyhřívaným na konstantní teplotu (550 °C) pomocí katalytické pece **3**.

Amalgamátor **5** slouží pro zachycení rtuti z proudu plynných produktů rozkladu vzorku. Zachycená rtuť je pak následně uvolněna ohřevem pomocí vypuzovací pece **6**.

Blok měřících kyvet vyhříváný na 120 °C pomocí topného elementu **13**, obsahuje dvě sériově uspořádané kyvety. Délky první **14** a druhé kyvety **16** jsou v poměru 10 : 1. Zpoždovací nádoba **15**, zapojená mezi těmito dvěma kyvetami, je umístěna mimo optickou osu přístroje. Objem zpoždovací nádoby je větší než objem delší měřící kyvety **14**.

Nízkotlaká rtuťová výbojka **8** slouží jako zdroj záření. Může být zastíněna clonkou **9**.

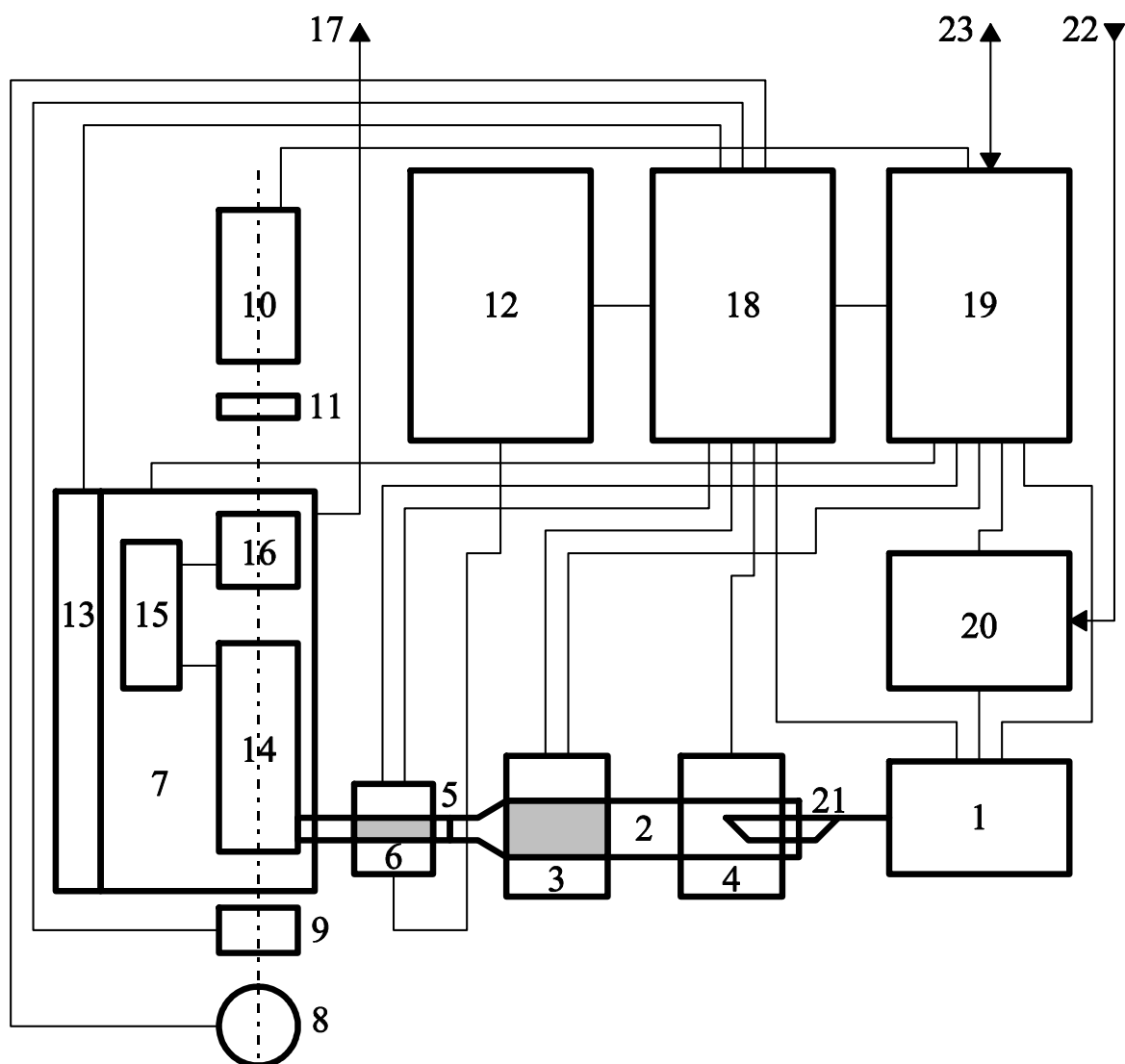
Interferenční filtr **11**, vymezující čáru 253,65 nm, je částí detektoru **10**.

Chladicí čerpadlo **12** slouží k urychlení chladnutí amalgamátoru po vypuzení rtuti.

Analogová elektronika **18** obsahuje zdroj pro rtuťovou výbojku, napájecí zdroje pro digitální část a výkonové spínače pro pece a ostatní akční členy.

Digitální část s mikroprocesorem 8051 **19** obsahuje kromě číslicových obvodů také 12 bitový A/D převodník a měřicí zesilovače detektoru a čidel. Sériová komunikace **23** umožňuje komunikaci s PC.

Celým přístrojem trvale protéká kyslík (od vstupu **22** až po výstup **17**), jehož průtok je udržován na konstantní hodnotě pomocí regulátoru průtoku **20**.



obr.4.2. *Blokové schéma přístroje AMA 254*

1 – dávkovací zařízení  
 2 – spalovací trubice  
 3 – katalytická pec  
 4 – spalovací pec  
 5 – amalgamátor  
 6 – vypuzovací pec  
 7 – blok měřících kyvet  
 8 – rtuťová výbojka  
 9 – clonka  
 10 – detektor  
 11 – interferenční filtr  
 12 – chladič čerpadlo

13 – topení bloku měř. kyvet  
 14 – delší měř. kyveta  
 15 – zpoždovací nádobka  
 16 – kratší měřící kyveta  
 17 – výstup kyslíku  
 18 – analogová elektronika  
 19 – mikropočítač  
 20 – regulátor průtoku kyslíku  
 21 – dávkovací lodička  
 22 – vstup kyslíku  
 23 – komunikace s PC

### 4.2.3. Popis analýzy vzorku na přístroji AMA 254

Vzorek o známé navážce (či objemu) je umístěn na spalovací lodičku a povelem z řídicího počítače je zaveden do spalovací trubice. Řízeným ohřevem spalovací pece je vzorek vysušen a poté spálen (v případě nehořlavých vzorků je rtuť ze vzorku ohřevem uvolněna). Rozkladné produkty procházejí přes katalyzátor, kde je dokončena jejich oxidace a jsou zachyceny látky kyselé povahy (halogeny, oxidy síry atd.).

Rozkladné produkty jsou dále vedeny přes amalgamátor, kde je selektivně zachycena rtuť.

Po dokončení rozkladu vzorku a stabilizaci teploty je změřeno zachycené množství rtuti. Poté je rtuť z amalgamátoru uvolněna krátkodobým ohřevem. Oblak rtuťových par je nosným plynem unášen přes delší měřící kyvetu. Potom se prakticky veškerá rtuť shromáždí ve zpoždovací nádobce a z ní vstupuje do kratší měřící kyvetu. To stejné množství rtuti je tady měřeno dvakrát s odlišnou citlivostí.

Veškerá data jsou vysílána do řídicího počítače a ovládacím programem převedena do formy přístupné uživateli.

## 4.3. Pracovní postupy

### 4.3.1. Obsluha přístroje AMA 254

#### 4.3.1.1 Čištění

Vždy před uvedením přístroje do chodu bylo nutné přístroj vyčistit od zbytkové kontaminace. Byla spuštěna analýza s parametry 60s-150s-45s a na dávkovací lodičku bylo napipetováno 100  $\mu$ l vodovodní vody. Analýzu bylo nutno opakovat, dokud naměřená absorbance nebyla nižší než 0,0030. Čištění se provádělo i mezi měřením vzorků s vyšším rozdílem koncentrací.

#### 4.3.1.2 Ověřování platnosti kalibrace

Kalibrace analyzátoru AMA 254 je velmi stabilní a je součástí programového vybavení přístroje. Platí po týdny až měsíce a pro rutinní měření postačuje platnost kalibrace pouze ověřovat kontrolním standardem.

Kontrolní standard byl připraven do 100 ml odměrné baňky. K 10  $\mu$ l standardního roztoku rtuti o koncentraci 1  $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  byl přidán 1 ml koncentrované kyseliny dusičné, 1 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a 1 ml 1% roztoku dichromanu draselného a doplněn ultračistou vodou.

Do přístroje bylo nadávkováno 100  $\mu$ l takto připraveného roztoku a změřené množství rtuti odpovídalo 10 ng.

#### **4.3.1.3 Slepé pokusy**

Problémem při stopovém stanovení rtuti bývá kontaminace měřících zařízení z prostředí. Při měření rtuti pomocí AMA 254 se kontaminace projevuje jako nenulový signál, běží-li analýza bez nadávkování vzorku (tj. slepý pokus).

Proto bylo před každým měřením vzorků provedeno několik měření slepých pokusů. Dávkovací zařízení se ponechalo otevřené po stejnou dobu, po jakou bude otevřené při dávkování vzorků. Měření probíhalo za stejných podmínek a při použití stejného teplotního programu jako při analýze. Výsledkem měření slepých pokusů byla průměrná hodnota slepého pokusu a jeho směrodatná odchylka. Průměrná hodnota byla odečítána od každého naměřeného množství rtuti a takto korigovaná hodnota byla přepočítávána na koncentraci.

#### **4.3.1.4 Stanovení meze detekce a meze stanovitelnosti**

Teoretická mez detekce analyzátoru stopových množství rtuti AMA 254 je kolem 0,01 ng Hg. V reálné laboratoři je mez detekce obvykle vyšší, přičemž hlavním zdrojem variability výsledků měření slepých pokusů je obvykle kontaminace.

Mez detekce může být vypočítána ze směrodatné odchylky průměru výsledků měření slepých pokusů. Dle definice IUPAC je brán trojnásobek směrodatné odchylky.

Mez stanovitelnosti je rovněž odvozena z této směrodatné odchylky. Pokládá se za rovnu desetinásobku směrodatné odchylky.

#### **4.3.1.5 Optimalizace teplotního režimu**

Před analýzou bylo nutné nastavit parametry tepelné úpravy vzorku tj. dobu sušení vzorku a dobu jeho rozkladu. Nakonec je třeba stanovit dobu tzv. čekání, po kterou jsou produkty rozkladu vzorku vyplachovány proudem kyslíku ven z přístroje a po kterou dochází k ustálení teplotních poměrů v přístroji.

Parametry byly převzaty z [34].

Doba sušení i doba rozkladu pro vodné roztoky i pro vzorky sorpčních gelů byly shodné, jelikož gel je z 95 % tvořen vodou, lze ho analyzovat jako vzorek vody.

### **4.3.2. Odběr vzorku odpadní vody**

Vzorky odpadních vod byly odebrány z podzemních jímek 1 a 2 a z reaktoru neutralizace. 100 ml vzorku bylo odebráno do skleněné odměrné baňky, ve které byly předem připraveny stabilizační činidla: 1 ml koncentrované  $\text{HNO}_3$ , 1 ml koncentrované  $\text{HCl}$  a 1 ml 1 % roztoku  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Vzorky byly uchovávány v chladném a temném prostředí.



**Tab. 4. 1. Datum odběru vzorku odpadní vody**

<b>datum odběru</b>	9.11.07	16.11.07	23.11.07	30.11.07	7.12.07	14.12.07	7.1.08	8.1.08
	9.1.08	10.1.08	14.1.08	21.1.08	28.1.08	4.2.08	11.2.08	18.2.08
	25.2.08	29.2.08	5.3.08	11.3.08	4.4.08	11.4.08		

#### 4.3.3. Analýza vzorků odpadní vody

Vzorky odebrané z podzemních jímek 1 a 2 a reaktoru neutralizace byly analyzovány na jednoúčelovém atomovém absorpčním spektrometru pro stanovení rtuti AMA 254.

Vzorky vody obsahují částice a koloidy a proto byly měřeny přímo po odebrání, po usazení částic a koloidů a po odfiltrování částic a koloidů.

#### 4.3.4. Příprava difusního gelu

3% agarozový gel byl připraven rozpuštěním 0,6 g práškové agarozy ve 20 ml ultračisté vody v horké vodní lázni. Teplý roztok byl pipetován mezi dvě ohřátá skla oddělená distanční folií. Jelikož agarozový gel ve vodě nebobtná, byla použita distanční folie o tloušťce 0,7 mm. Po vychladnutí a ztuhnutí agarozového roztoku byla plastovým nožem vykrájena kolečka o průměru 23,5 mm, která byla dále uchovávána v ultračisté vodě při laboratorní teplotě.

#### 4.3.5. Příprava gelového roztoku

Gelový roztok byl připraven z 18,75 ml 40% akrylamidu, 7,5 ml agarozového síťovadla a doplněn na 50 ml ultračistou vodou. Gelový roztok byl uchováván v plastové nádobě při teplotě 4 °C.

#### 4.3.6. Příprava sorpčních gelů

Byly připraveny sorpční gely se třemi iontoměniči a to Chelex 100, Duolite GT-73 a Spheron-Thiol.

##### 4.3.6.1 Příprava sorpčního gelu s iontoměničem Chelex 100

0,4 g Chelexu 100 se nechalo bobtnat minimálně 20 minut ve 2 ml gelového roztoku. Potom bylo přidáno 10 µl Temedu zředěného ultračistou vodou 1:1. Dále pak 10 µl 7% peroxosíranu amonného a po promíchání se okamžitě pipetoval mezi dvě skla oddělená distanční folií o tloušťce 0,25 mm. Ve vodorovné poloze se v sušárně sušil 40 minut. Potom byl gel spláchnut do vyčištěné nádoby a ponechán v ultračisté vodě 24 hodin bobtnat na tloušťku 0,4 mm při teplotě 4 °C, přičemž byla voda obměňována.

##### 4.3.6.2 Příprava sorpčního gelu s iontoměničem Duolite GT-73

Iontoměnič Duolite GT-73 dodává výrobce ve vysoké zrnitosti a to 1190 – 297 µm. Proto je třeba ho před přípravou rozdrtit na jemnější částice. Ještě před drcením je vhodné

iontoměnič Duolite GT-73 ponechat přes noc v 1 – 2 M kyselině chlorovodíkové. Ta vymyje rtuť kterou je Duolit GT-73 kontaminovaný a umožňuje nám tak získat nižší hodnoty slepých pokusů. Kyselinu chlorovodíkovou pak vymyjeme ultračistou vodou a Duolite GT-73 necháme usušit. Poté jej rozdrťme na požadovanou velikost 93 – 160  $\mu\text{m}$  ve skleněné třecí misce. Postup přípravy gelu i jeho uchovávání jsou pak stejné jako u přípravy gelu s iontoměničem Chelex 100, pouze s odlišnou navázkou a to 0,3 g.

#### **4.3.6.3 Příprava sorpčního gelu Spheron-thiol**

Postup i uchovávání sorpčního gelu s iontoměničem Spheron-thiol je shodný jako u přípravy gelů s iontoměniči Chelex 100 a Duolite GT-73. Liší se pouze navázkou která je 0,2 g.

### **4.3.7. Testy sorpčních gelů pro techniku DGT**

U připravených gelů byly ověřeny některé parametry nezbytné pro správnou interpretaci výsledků DGT měření.

#### **4.3.7.1 Ověření expanzního faktoru připravovaných gelů**

Expanzní faktor byl u připravovaných sorpčních gelů ověřen v prvních fázích experimentální práce měřením velikosti formy pro přípravu gelů a následně samotných nabobtnaných gelů.

#### **4.3.7.2 Stanovení rtuti v neexponovaných gelech.**

Před použitím a analýzou sorpčních gelů je třeba zjistit obsah rtuti v neexponovaných gelech. Nízký obsah rtuti v neexponovaných gelech byl pak odečten od výsledků exponovaných gelů.

Neexponované gely byly analyzovány na jednoúčelovém atomovém absorpčním spektrometru AMA 254.

### **4.3.8. Příprava DGT vzorkovacích jednotek**

Na vyčištěnou jednotku tvaru pístu byl rozložen sorpční gel, tak aby sedimentované částice sorbentu byly vždy orientovány směrem k roztoku. Na sorpční gel byl umístěn agarozový difuzní gel tak, aby jej celý překrýval. Vrchní vrstvou pak byl membránový filtr, který chránil difuzní gel před mechanickým poškozením. Jednotlivé vrstvy pak byly uzavřeny prstencovou částí s expozičním okénkem o průměru 2 cm.

### **4.3.9. Základní test techniky DGT v modelovém roztoku kadmia**

Techniku DGT bylo nutno nejprve testovat v laboratorních podmínkách v dostatečně míchaném roztoku. Dle doporučení centra DGT Research Ltd., UK byl připraven modelový roztok o objemu 4 l obsahující pouze  $\text{Cd}^{2+}$  ionty o koncentraci  $20 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Ten byl připraven ze standardního roztoku  $\text{Cd } 1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ . Z důvodu zajištění dostatečné iontové síly prostředí byl do expozičního roztoku přidán dusičnan sodný v množství zajišťujícím vznik

0,01M roztoku. Nádoba s takto připraveným roztokem byla přikryta a intenzivně míchána 4 hodiny před aplikací DGT vzorkovacích jednotek. Těsně před jejich aplikací byla změřena teplota a pH roztoku a do plastové zkumavky s víčkem bylo odebráno a následně pro konzervaci okyseleno 5 ml připraveného expozičního roztoku.

Osm DGT vzorkovacích jednotek bylo v roztoku zavěšeno na silonových vlascích. DGT vzorkovací jednotky byly exponovány 3 hodiny. Po ukončení doby expozice byl opět odebrán a následně okyselen expoziční roztok, změřena teplota a pH. Odebrané DGT vzorkovací jednotky byly rozebrány, gely důkladně opláchnuty a vloženy do mikrozkuvek s víčkem a eluovány 1 ml 1M kyseliny dusičné po dobu 24 hodin. Eluáty spolu s expozičními roztoky byly analyzovány na atomovém absorpčním spektrometru AAS ZEE nit 60.

#### **4.3.10. Porovnání sorpčních gelů s iontoměníči Duolite GT-73 a Spheron-Thiol**

Iontoměniče Duolite GT-73 a Spheron-Thiol obsahují stejnou funkční skupinu –SH, která silně váže rtuť. Proto je možno předpokládat stejné chování při jejich použití a technice DGT.

V podzemních jímkách 1 a 2 byly ověřeny sorpční vlastnosti dvou druhů sorpčních gelů s iontoměníči Duolite GT-73 a Spheron-Thiol. na silonovém lanku byly spolu s těžátkem zavěšeny jednotky se sorpčními gely s iontoměníči Duolite GT-73 a Spheron-Thiol. Tyto gely pak byly analyzovány na jednoúčelovém atomovém absorpčním spektrometru a výsledky porovnány.

#### **4.3.11. Závislost množství kovu navázaného v sorbentu na čase**

Závislost množství kovu vázaných v sorbentu (M) na čase (t) musí být v laboratorních podmínkách v míchaných roztocích lineární. V reálných podmínkách v odpadních vodách pak množství vázaného kovu nesmí klesat.

Byl proveden test ověřující stoupající tendenci množství rtuti (M) na čase (t) na iontoměníč Duolite GT-73 a Chelex 100. 7.1.2008 byly do podzemní jímky 2 a reaktoru neutralizace vloženy DGT jednotky a po 24, 48 a 72 hodinách vytáhnuty a zanalyzovány na jednoúčelovém atomovém absorpčním spektrometru AMA 254.

#### **4.3.12. Aplikace DGT jednotek do neutralizační stanice**

Připravené DGT jednotky byly po přípravě téhož dne umístěny do reaktoru neutralizace neutralizační stanice Fakulty chemické VUT. Do neutralizační stanice se vkládaly vždy 3 jednotky se sorpčními gely s iontoměníčem Chelex 100 a 3 jednotky s iontoměníčem Duolite GT-73. Po 7 dnech expozice byly DGT jednotky vytaženy. Gely s nasorbovanou rtuťí byly analyzovány na jednoúčelovém atomovém absorpčním spektrometru AMA254, případně byly k pozdější analýze uchovávány ve vialkách ve vlhkém prostředí.

**Tab. 4. 2. Doba expozice DGT vzorkovacích jednotek**

<b>vkládání</b>	7.1.08	7.1.08	7.1.08	14.1.08	28.1.08	4.2.08	11.2.08	25.2.08	29.2.08	5.3.08	4.4.08
<b>vyjímání</b>	8.1.08	9.1.08	10.1.08	21.1.08	4.2.08	11.2.08	18.2.08	29.2.08	5.3.08	11.3.08	11.4.08

#### 4.3.13. Analýza sorpčních gelů

Protože obsah rtuti v sorpčních gelech byl vyšší než kalibrační rozsah přístroje, byly sorpční disky rozkrájeny na osminy případně na čtvrtiny podle obsahu nasorbované rtuti a obsah rtuti byl analyzován na jednoúčelovém atomovém absorpčním spektrometru AMA 254. Obsahy rtuti v jednotlivých částech sorpčního disku byly sečteny a tím byl získán obsah rtuti v ng/disk.

## 5. VÝSLEDKY A DISKUSE

### 5.1. Optimalizace podmínek stanovení Hg na jed noučelovém atomovém absorpčním spektrometru AMA 254

#### 5.1.1. Ověřování platnosti kalibrace

Platnost kalibrace byla ověřována vždy před měřením vzorků kontrolním standardem.

#### 5.1.2. Stanovení meze detekce metody a meze stanovitelnosti

Mez detekce byla vypočítána ze směrodatné odchylky průměru výsledků měření slepých pokusů. Mez detekce je potom trojnásobkem této směrodatné odchylky.

Mez detekce přístroje AMA 254 byla v průběhu měření stanovena na  $0,02 \pm 0,004$  ng

Mez stanovitelnosti byla vypočítána ze směrodatné odchylky. Pokládá se za rovnu desetinásobku směrodatné odchylky.

Mez stanovitelnosti přístroje AMA 254 byla v průběhu měření stanovena na  $0,2 \pm 0,04$  ng

**Tab. 5. 1. Optimalizace teplotních podmínek**

typ vzorku	do ba sušení (s)	do ba rozkladu (s)	čekání (s)
vzorek odpadní vody	60	120	45
sorpční gel Chelex 100	60	120	45
sorpční gel Duolite GT-73	60	120	45
sorpční gel Spheron-Thiol	60	120	45

Doba sušení i do ba rozkladu pro vodné roztoky i pro vzorky sorpčních gelů jsou shodné, jelikož gel je z 95 % tvořen vodou, lze ho analyzovat jako vzorek vody.

### 5.2. Analýza odebraných vzorků odpadní vody

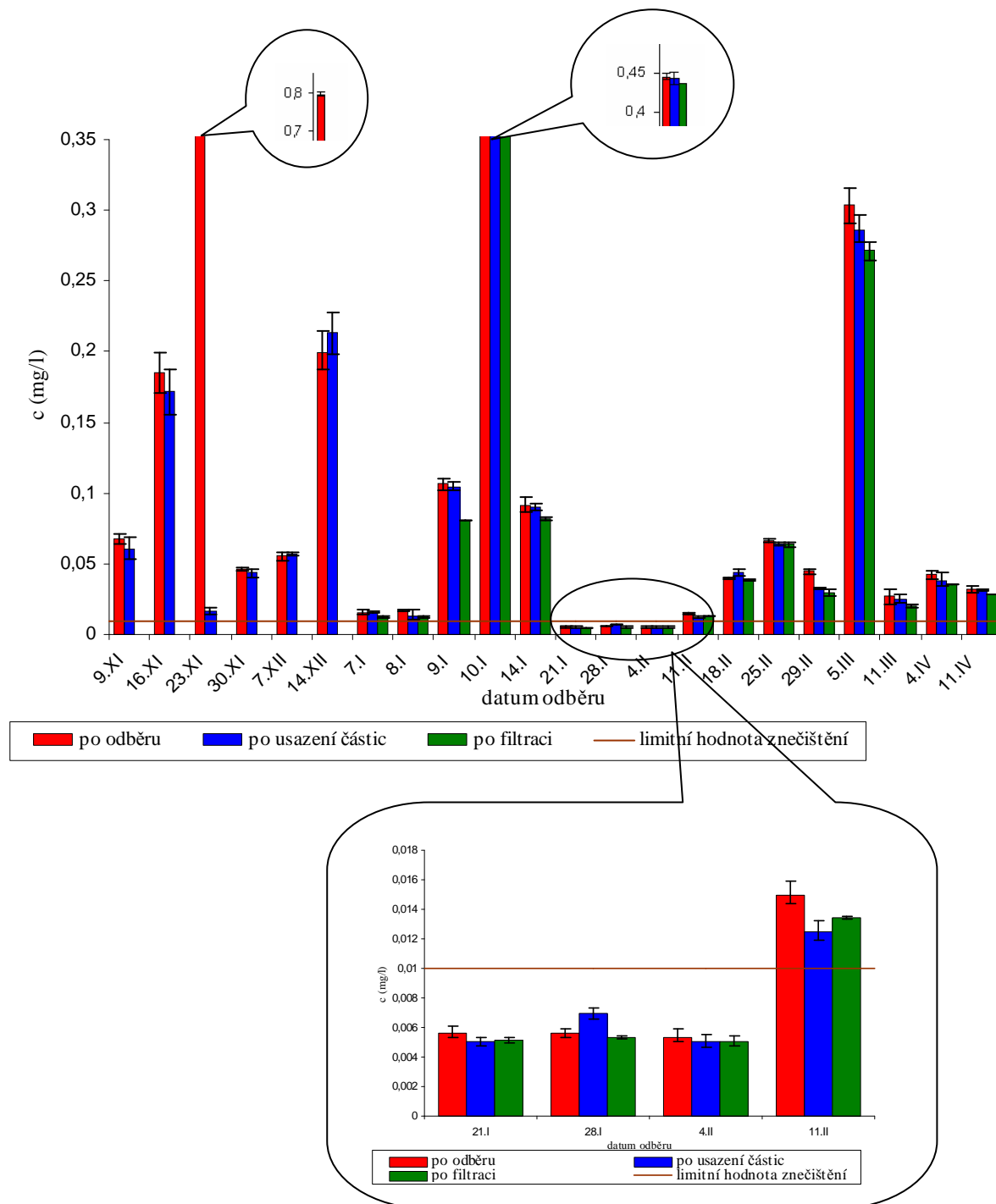
Vzorky odebrané z podzemních jímek 1 a 2 a reaktoru neutralizace byly analyzovány na jed noučelovém atomovém absorpčním spektrometru AMA 254 pro stanovení rtuti.

Vzorky vody obsahují částice a koloidy a proto byly měřeny přímo po odebrání, po usazení částic a koloidů a po odfiltrování částic a koloidů.

Tabulky a obrázky ukazují zastoupení jednotlivých forem rtuti v podzemních jímkách 1 a 2 a v reaktoru neutralizace.

### 5.2.1. Monitoring koncentrace rtuti v reaktoru neutralizace

Obrázek 5.1. znázorňuje míru znečištění odpadní vody v reaktoru neutralizace rtuť ve dnech odběru vzorku. Každá uvedená hodnota v grafu je průměrem ze tří paralelních měření a chyba je vyjádřena chybovými úsečkami. Naměřené hodnoty lze najít v příloze v tabulce 9.1.



Obr.5.1. *Monitoring koncentrace rtuti v reaktoru neutralizace*

Největší znečištění nastalo ve dnech 23.11.2007 a 10.1. a 5.3.2008, kdy se v laboratořích pracovalo s chemikáliemi obsahujícími rtuť, případně došlo k silnějšímu okyselení odpadních vod a tím k uvolnění rtuti nasorbované na stěnách podzemních jímek 1 a 2 a reaktoru neutralizace.

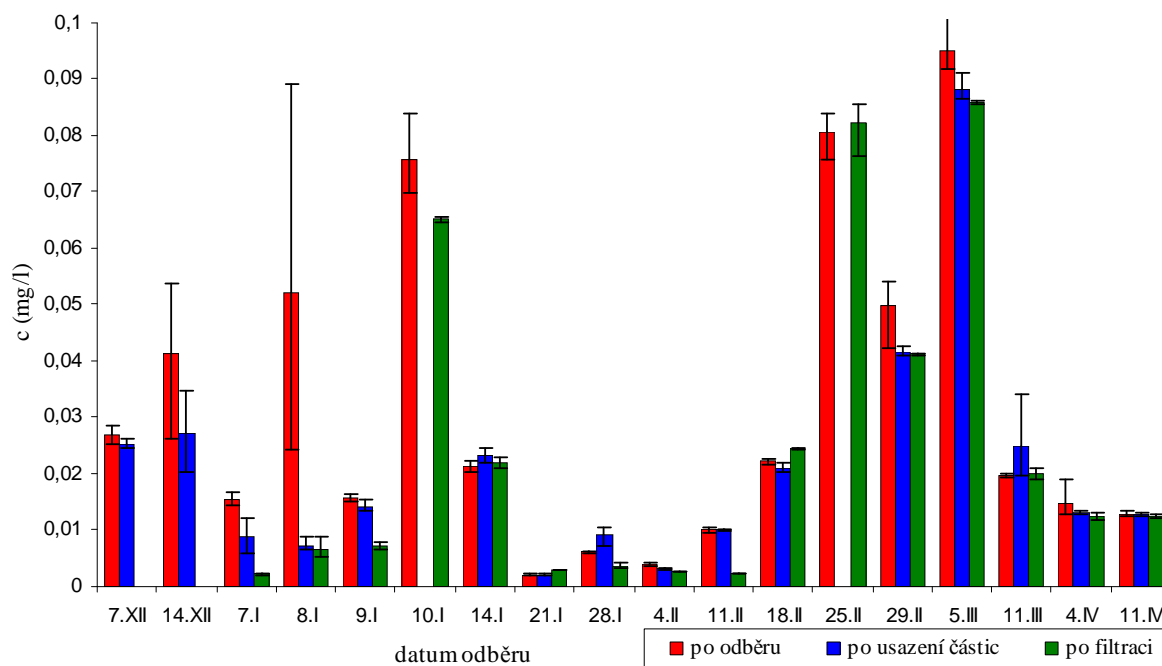
Ve vodě odebrané 23. 11. byla nalezena padesátkrát vyšší koncentrace rtuti v přímo odebrané vodě oproti vodě po sedimentaci. V tomto dni byla rtuť v nádrži převážně vázána na částicích a koloidech a její obsah osmdesátkrát překračoval limitní hodnotu povolenou kanalizačním řádem.

V ostatních dnech odběrů se koncentrace rtuti přímo po odběru významně nelišila od koncentrace po oddělení částic a koloidů, či po filtraci, která byla prováděna od 7. 1. 2008, což znamená, že se většinou nacházela v rozpuštěné formě.

Jak lze z grafů vyčíst, téměř všechny naměřené hodnoty několikanásobně přesahují limitní koncentraci povolenou kanalizačním řádem, která je znázorněna vodorovnou přímkou.

### 5.2.2. Monitoring koncentrace rtuti v podzemní jínce 1

Obrázek 5.2. znázorňuje míru znečištění odpadní vody v podzemní jínce 1 rtuť ve dnech odběru vzorku. Každá uvedená hodnota v grafu je průměrem ze tří paralelních měření a chyba je vyjádřena chybovými úsečkami. Naměřené hodnoty lze najít v příloze v tabulce 9.2.



Obr.5.2. *Monitoring koncentrace rtuti v podzemní jínce 1*

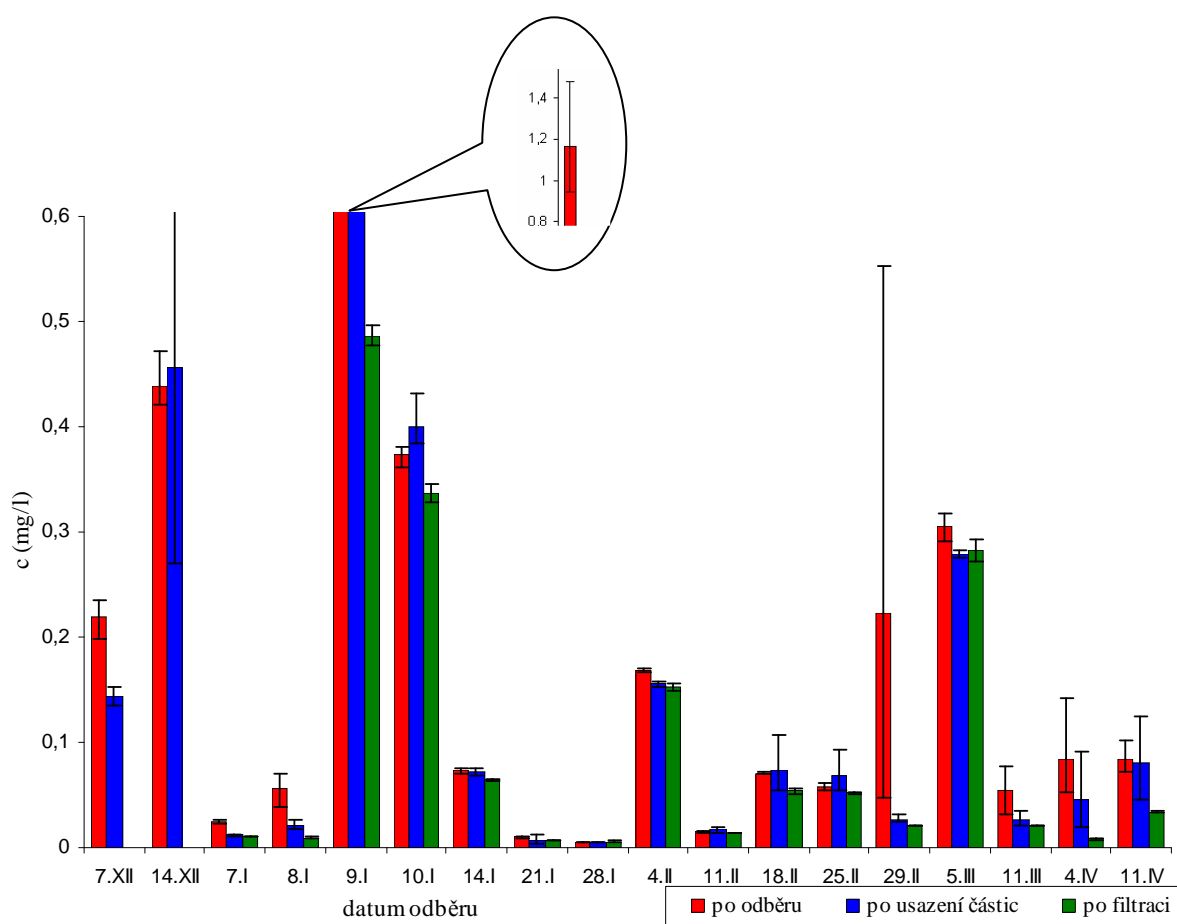
Nejvyšší hodnoty znečištění byly nalezeny ve dnech 10.1., 25.2. a 5.3.

Ve dnech 10.1. a 25.2.2008 nejsou uvedena data informující o koncentracích rtuti po usazení částic a koloidů. Vzorky byly silně znečištěny plovoucími sraženinami, které na sebe adsorbovaly rtuť. Tím byl znesnadněn odběr vzorku z odměrné baňky pro rozbor. Při analýze pak koncentrace rtuti dosahovala hodnot  $0,221 \text{ mg.l}^{-1}$  a  $0,189 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Na rozdíl od reaktoru neutralizace, v podzemní jímce 1 byla větší část rtuti vázaná na částice a koloidy, zvláště v časovém období 14.12.2007 – 10.1.2008.

### 5.2.3. Monitoring koncentrace rtuti v podzemní jímce 2

Obrázek 5.3. znázorňuje míru znečištění odpadní vody v podzemní jímce 2 rtuť ve dnech odběru vzorku. Každá uvedená hodnota v grafu je průměrem ze tří paralelních měření a chyba je vyjádřena chybovými úsečkami. Naměřené hodnoty lze najít v příloze v tabulce 9.3.



Obr.5.3. Monitoring koncentrace rtuti v podzemní jímce 2



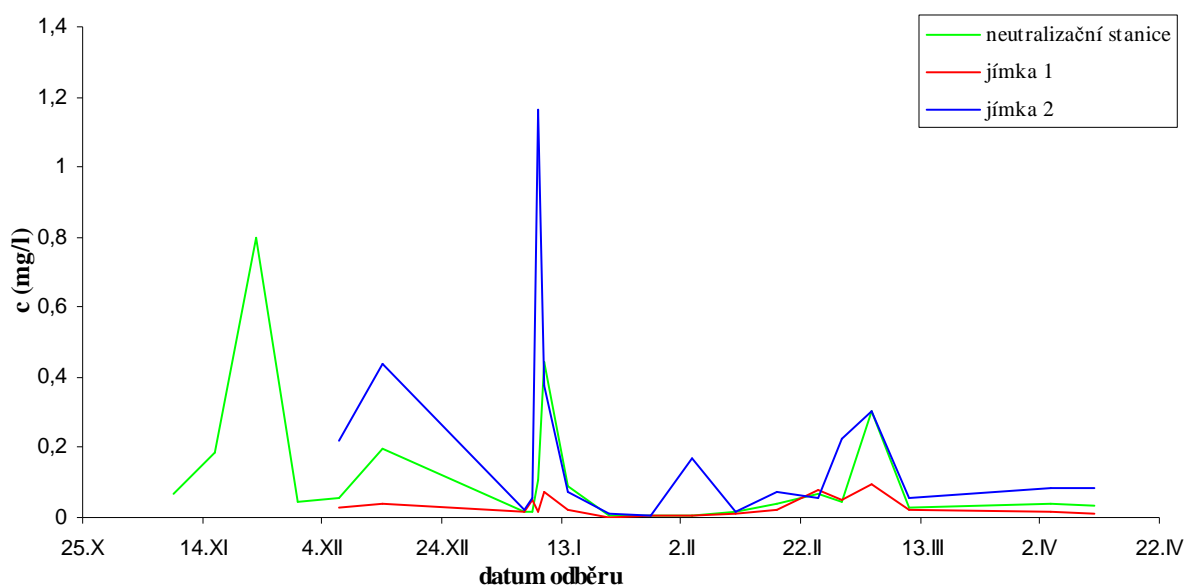
Nejvyšší hodnoty znečištění dosáhly ve dnech 9.1., 10.1. a 5.3.

V podzemní jímce 2 byly nalezené koncentrace rtuti průměrně pětkrát vyšší než v jímce 1.

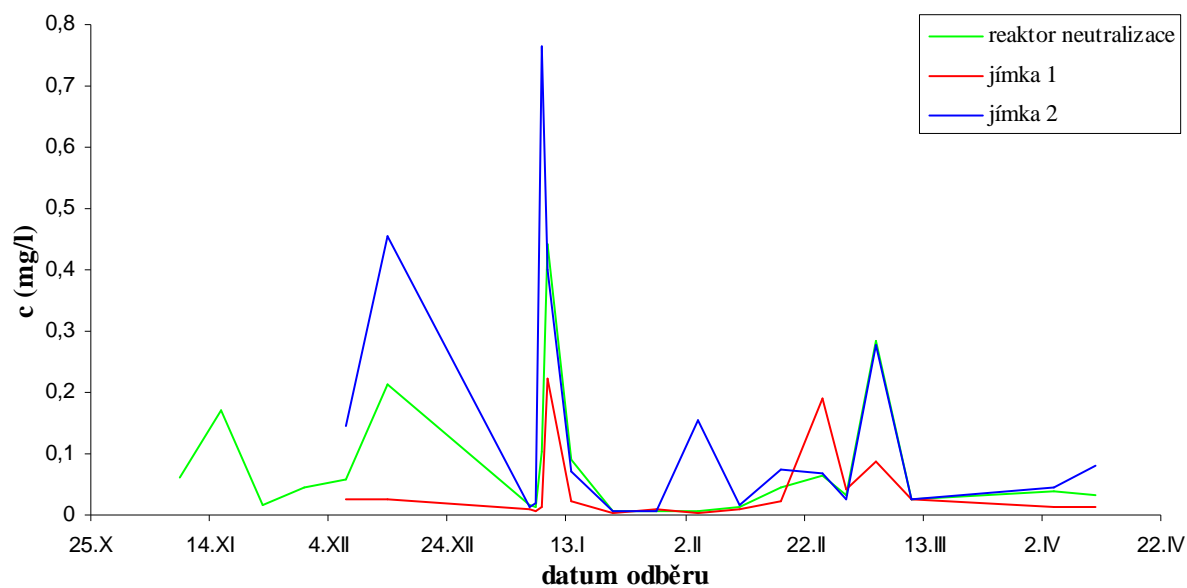
Ve všech dnech odběru se koncentrace rtuti ihned po odběru významně nelišila od koncentrace po oddělení částic a koloidů, či po filtraci (prováděna od 7.1.2008), což znamená, že se většinou nacházela v rozpuštěné formě.

Porovnáním obrázků 5.1., 5.2. a 5.3. zjistíme, že nejvyšší koncentrace se vyskytovaly ve všech místech odběru ve stejném časovém období. Tento fakt spolu souvisí, jelikož odpadní voda se hromadí v podzemní jímce 1, odkud se přepadem dostává do podzemní jímky 2, kde je po dosažení určité výšky přečerpána do reaktoru neutralizace.

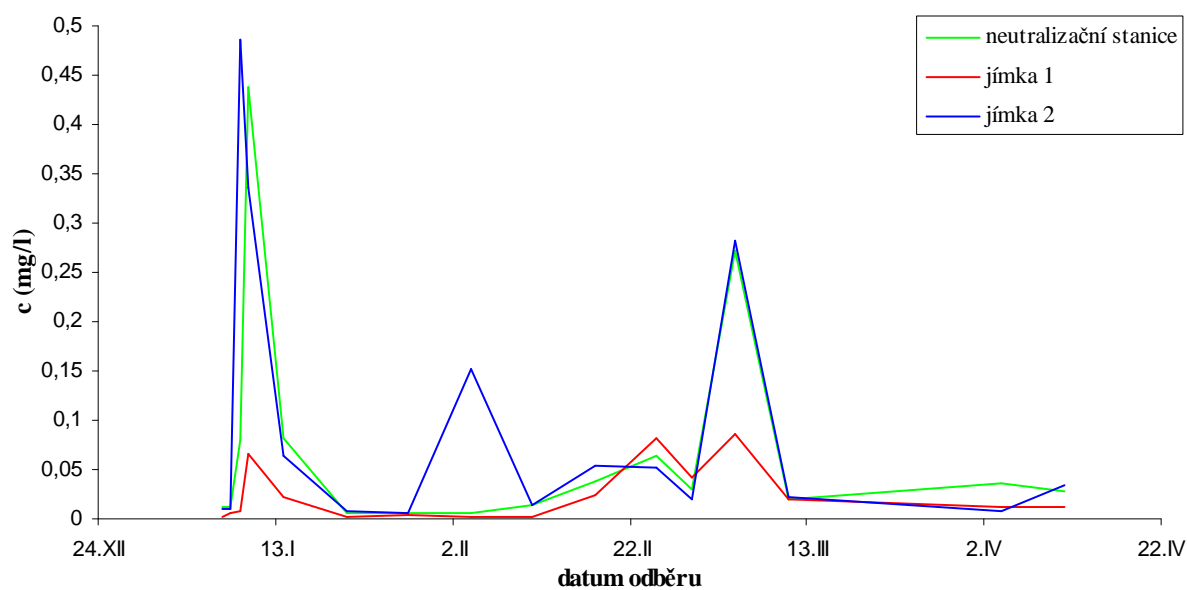
Podzemní jímka 2 je kritickým bodem, jak je i znázorněno na obrázcích 5.4, 5.5. a 5.6., kde jsou porovnány koncentrace v podzemních jímkách 1 a 2 a v reaktoru neutralizace. V podzemní jímce se hromadí množství koloidů, které na sebe váží rtuť a okyselením odpadní vody pak dochází k uvolnění této rtuti a dodatečnému znečištění odpadní vody.



Obr.5.4. Porovnání koncentrací rtuti ihned po odběru v místech odběru reaktoru neutralizace, podzemní jímky 1 a 2



Obr.5.5. Porovnání koncentrací rtuti po usazení částic a koloidů v místech odběru reaktoru neutralizace, podzemní jímky 1 a 2



Obr.5.6. Porovnání koncentrací rtuti po filtraci v místech odběru reaktoru neutralizace, podzemní jímky 1 a 2

### 5.3. Práce s technikou DGT

U připravených gelů byly ověřeny parametry nezbytné pro správnou interpretaci výsledků

#### 5.3.1. Ověření expanzního faktoru připravovaných gelů

Expanzní faktor byl u připravovaných sorpčních gelů ověřen v prvních fázích experimentální práce měřením velikosti formy pro přípravu gelů a následně samotných nabobtnaných gelů.

Sorpční gely různého typu lze charakterizovat hodnotou expanzního faktoru, který určuje míru bobtnání z původní velikosti dané formou při polymeraci za zvýšené teploty do konstantní velikosti při následném ponechání gelu v ultračisté vodě po dobu minimálně 24 hodin.

Expanzní objemový faktor, tedy poměr objemu gelu po nabobtnání ku objemu nenabobtnaného gelu, byl stanoven pro tři sorpční gely s iontoměničem Chelex 100 a pro tři sorpční gely s iontoměničem Duolite GT-73 a vypočítán průměr. Byl určen i plošný expanzní faktor a to poměrem ploch sorpčních gelů.

Výsledky expanzních faktorů jsou uvedeny v tabulce 5.5.

**Tab.5.5. Objemový a plošný expanzní faktor sorpčních gelů s iontoměniči Chelex 100 a Duolite GT-73**

sorpční gel	Objemový expanzní faktor	Plošný expanzní faktor
sorpční gel Chelex 100	$3,2 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$
sorpční gel Duolite GT-73	$3,6 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,2$

Výsledné hodnoty objemového a plošného expanzního faktoru pro sorpční gel s iontoměničem Chelex 100 odpovídají hodnotám uvedeným v literatuře [28] a lze tedy předpokládat, že připravené gely mají vlastnosti specifikované centrem DGT Research Ltd., UK.

Hodnoty expanzních faktorů pro sorpční gel s iontoměničem Duolite GT-73 zatím nebyly publikovány. Porovnáním s hodnotami sorpčního gelu s iontoměničem Chelex 100 lze předpokládat, že připravené sorpční gely s iontoměničem Duolite GT-73 mají také vhodné vlastnosti a lze je použít pro testy v odpadních vodách.

### 5.3.2. Stanovení rtuti v neexponovaných gelech.

Před použitím a analýzou sorpčních gelů je třeba zjistit obsah rtuti v neexponovaných gelech. Neexponované gely byly analyzovány na jed nouúčelovém atomovém absorpčním spektrometru AMA 254 a průměrné obsahy rtuti v neexponovaných discích jsou uvedeny v tabulce 5.6.

Obsah rtuti v neexponovaných gelech byl pak odečten od výsledků exponovaných gelů.

**Tab. 5. 6. Průměrný obsah rtuti v neexponovaných sorpčních gelech**

sorpční gel	průměrný obsah rtuti v gelu (ng/disk)
sorpční gel Chelex 100	0,154
sorpční gel Duolite GT-73	6,334
sorpční gel Spheron-Thiol	1,485

Jak je vidět nejvyšší hodnoty rtuti byly nalezeny v sorpčním gelu s iontoměníčem Duolite GT-73. Po vymývání znečišťující rtuti kyselinou chlorovodíkovou byly obsahy rtuti nižší, všechnu rtuť se však nepodařilo odstranit.

### 5.3.3. Základní test techniky DGT v modelovém roztoku kadmia

Základní test techniky DGT byl proveden dle aplikačních doporučení DGT Research Ltd., UK. Základní test má ověřit, zda vyrobené gely mají požadované parametry. Vyrobené gely jsou aplikovány po definovanou dobu v roztoku o známé koncentraci  $Cd^{2+}$ . Pokud rozdíl mezi koncentrací kovu stanovenou přímou analýzou expozičního roztoku a koncentrací kovu zjištěnou technikou DGT, je menší než 10 %, je potvrzena správná funkčnost techniky DGT. V takovém případě může být tato technika dále studována či používána pro aplikace v reálných vzorcích [18].

Podmínky základního testu techniky DGT jsou shrnuty v tabulce 5.7.

**Tab.5.7. Shrnutí podmínek základního testu a hodnot použitých pro výpočet**

Podmínky základního testu		Hodnoty použité pro výpočet	
pH	5,70±0,05	Tloušťka difuzní vrstvy [cm]	0,094
Teplota [°C]	21,3±0,2	Objem sorpčního gel $V_g$ [cm <sup>3</sup> ]	0,173
Počet DGT vzorkovacích jednotek	8	Objem roztoku 1M HNO <sub>3</sub> [cm <sup>3</sup> ]	1
Doba expozice [s]	10 800	Faktor eluce	0,8
Difuzní koeficient [cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	5,46.10 <sup>-6</sup>	Plocha exponované části gelu [cm <sup>2</sup> ]	3,14

**Tab.5.8. Porovnání průměrné koncentrace nalezené technikou DGT a průměrné koncentrace kovu v roztoku odebraného před a po expozici DGT vzorkovacích jednotek**

Prvek	$C_{SOL}$ [ $\mu\text{g.l}^{-1}$ ]	$C_{DGT}$ [ $\mu\text{g.l}^{-1}$ ]	Rozdíl mezi stanovením AAS a DGT
Cd	23,1±0,6	21,5±0,5	6,9 %

Z hodnot v tabulce 5.8. vyplývá, že koncentrace stanovené přímou analýzou expozičního roztoku a technikou DGT se liší o 6,9 %. Technika DGT tedy poskytuje spolehlivé výsledky.

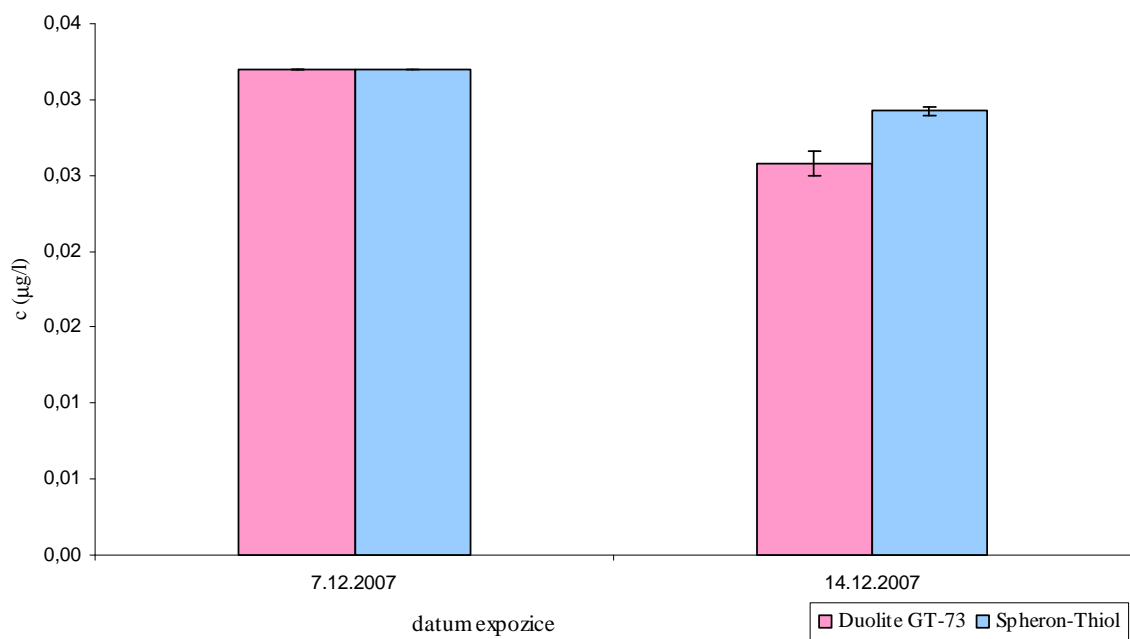
#### 5.3.4. Srovnání vlastností sorpčních gelů s iontoměniči Duolite GT-73 a Spheron-Thiolu

V podzemních jímkách 1 a 2 byly exponovány ve dnech 7.-14.12.2007 a 14.-18.12.2007 sorpční gely s iontoměniči Duolite GT-73 a Spheron-Thiol, které pak byly analyzovány na jed nouúčelovém atomovém absorpčním spektrometru AMA 254.

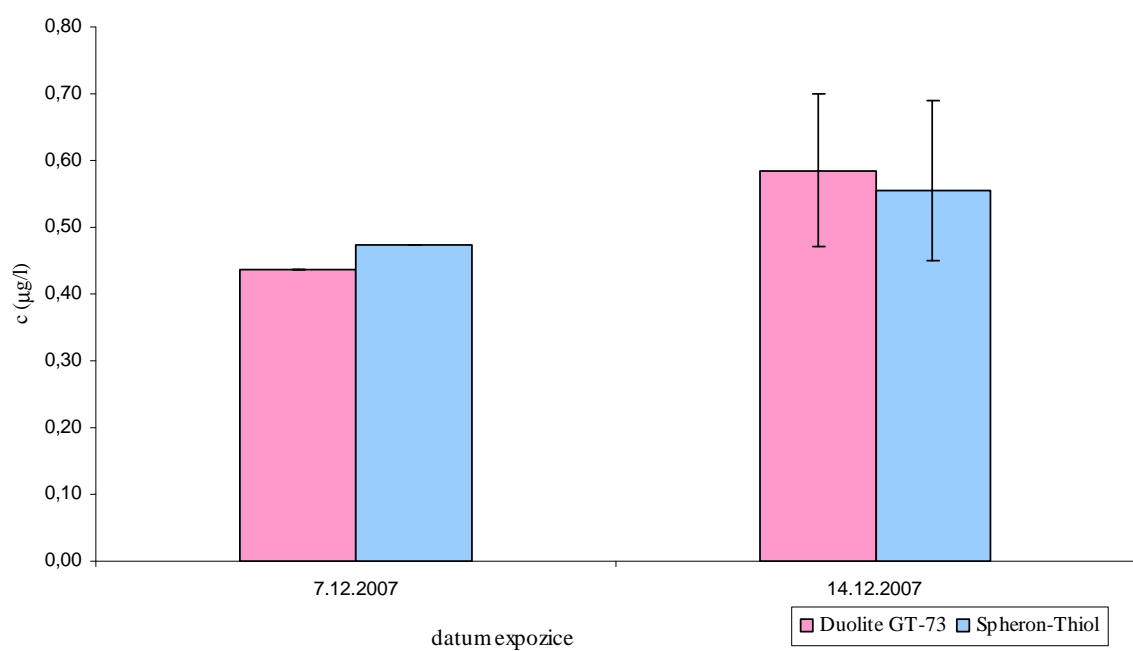
Koncentrace rtuti získané analýzou sorpčních gelů s iontoměniči Duolite GT-73 a Spheron-Thiol jsou porovnány v tabulce 5.9. a znázorněny na obrázcích 5.7. a 5.8.

**Tab.5.9. Koncentrace rtuti změřená pomocí sorpčního gelu s iontoměniči Duolite GT-73 a Spheron-Thiol**

	doba expozice	koncentrace rtuti ( $\mu\text{g/l}$ )	
		Duolite GT-73	Spheron-Thiol
jímka 1	7. 12. – 14. 12. 2007	0,0319	0,0319
	14. 12. – 18. 12 2007	0,0258 ± 0,0008	0,0292 ± 0,0003
jímka 2	7. 12. – 14. 12. 2007	0,4381	0,4732
	14. 12. – 18. 12 2007	0,5850 ± 0,1	0,5444 ± 0,1



Obr.5.7. *Porovnání sorpčních gelů s iontoměniči Duolite GT-73 a Spheron-Thiol v podzemní jímce 1*



Obr.5.8. *Porovnání sorpčních gelů s iontoměniči Duolite GT-73 a Spheron-Thiol v podzemní jímce 2*

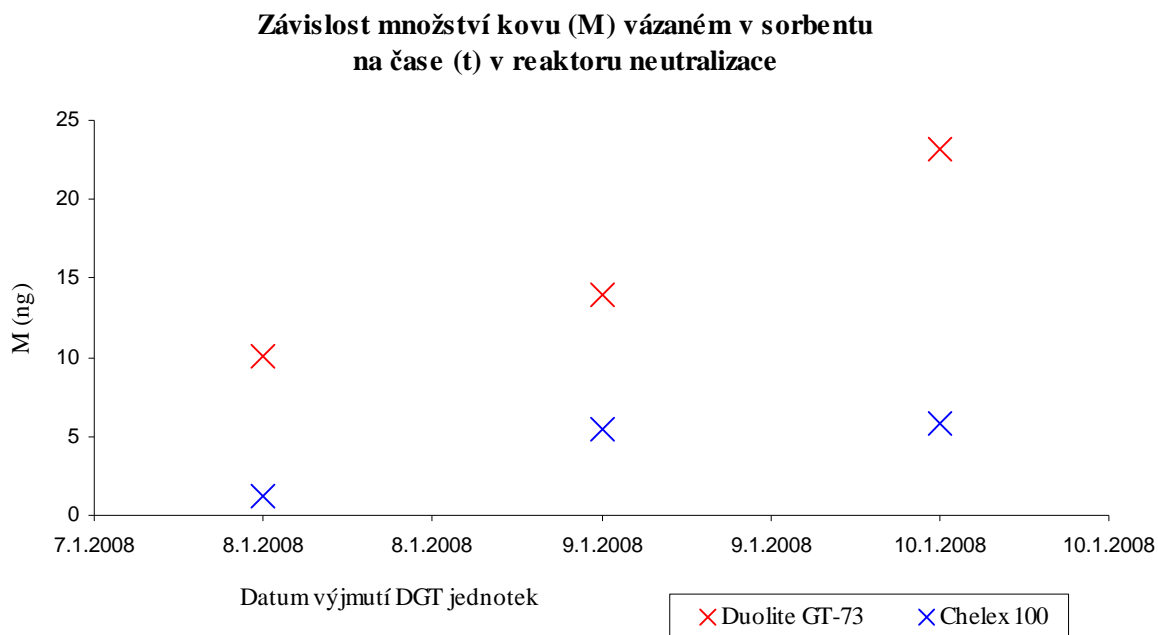
7.12.2007 bylo do podzemní jímky 1 a 2 zavěšena pouze jedna sonda, zatímco hodnoty z 14.12.2007 jsou průměrem ze tří měření a chyby jsou znázorněny chybovými úsečkami.

Oba sorpční gely s iontoměniči Duolite GT-73 a Spheron-Thiol obsahují –SH skupiny, které silně váží rtuť a dle předpokladu by měli vykazovat stejné výsledky.

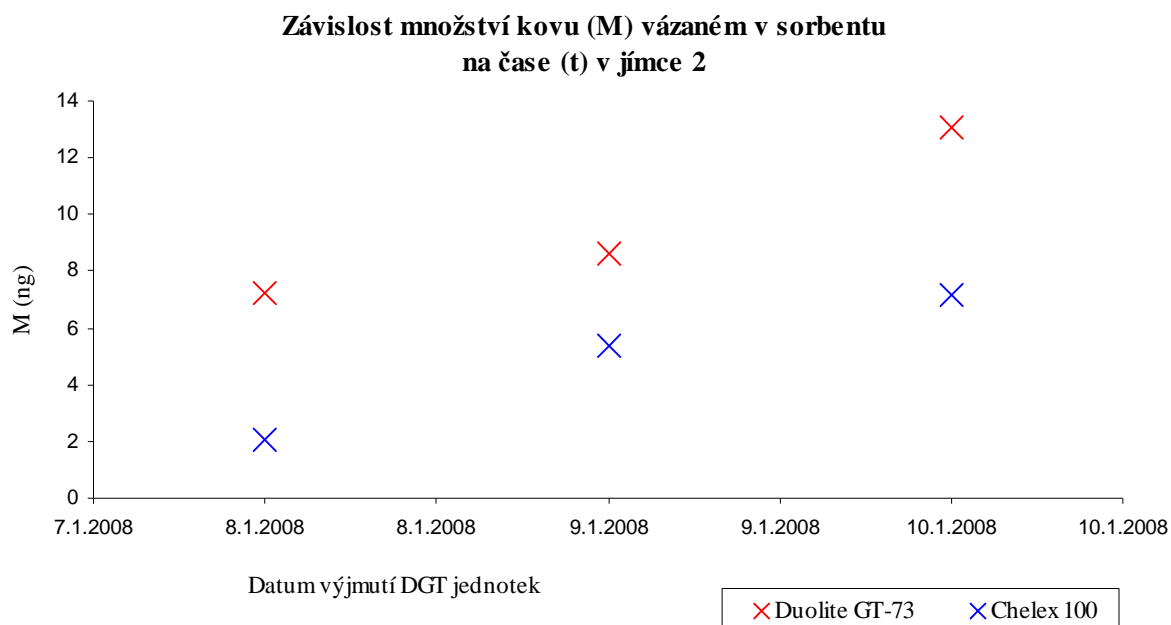
Porovnáním obrázků 5.7. a 5.8. a výsledků z tabulky 5.9. získaných analýzou sorpčních gelů s iontoměniči Duolite GT-73 a Spheron-Thiol, byl tento předpoklad potvrzen. Z tohoto důvodu byly v dalších testech používány pouze sorpční gely s iontoměničem Duolite GT-73, které byly srovnány se sorpčními gely s iontoměničem Chelex 100.

### 5.3.5. Závislost množství kovu vázaném v sorbentu na čase

7.1.2008 byly do jímky 2 a reaktoru neutralizace vloženy DGT jednotky a po 24, 48 a 72 hodinách vytaženy a analyzovány na jednorúčelovém atomovém absorpčním spektrometru AMA 254. Množství rtuti vázané na iontoměniči Duolite GT-73 a Chelex 100 v závislosti na čase je znázorněno na obrázcích 5.9. a 5.10.



Obr.5.9. Závislost množství kovu ( $M$ ) vázaném na sorbentu na čase ( $t$ ) v reaktoru neutralizace



Obr.5.10. *Závislost množství kovu (M) vázaném na sorbentu na čase (t) v podzemní jímce 2*

V případě, že by byla koncentrace rtuti v měřeném roztoku konstantní, navázané množství kovu v sorpčním gelu by lineárně rostlo s časem. Koncentrace rtuti v podzemní jímce 2 a následně v reaktoru neutralizace se v čase mění tak, jak přitéká odpadní voda. Technika DGT však měří průměrné koncentrace za dobu expozice. Na obrázcích 5.9. a 5.10. jsou znázorněny závislosti nasorbovaného množství rtuti v reaktoru neutralizace a v podzemní jímce 2 v časovém intervalu od 7.1. do 10.1.2008.

DGT jednotky s iontoměniči Duolite GT-73 akumulují zhruba dvojnásobné množství rtuti oproti iontoměniči Chelex 100. –SH skupiny iontoměniče Duolite GT-73 mají vysokou afinitu ke rtuti a zachycují tedy i rtuť vázanou v kineticky stabilních komplexech.



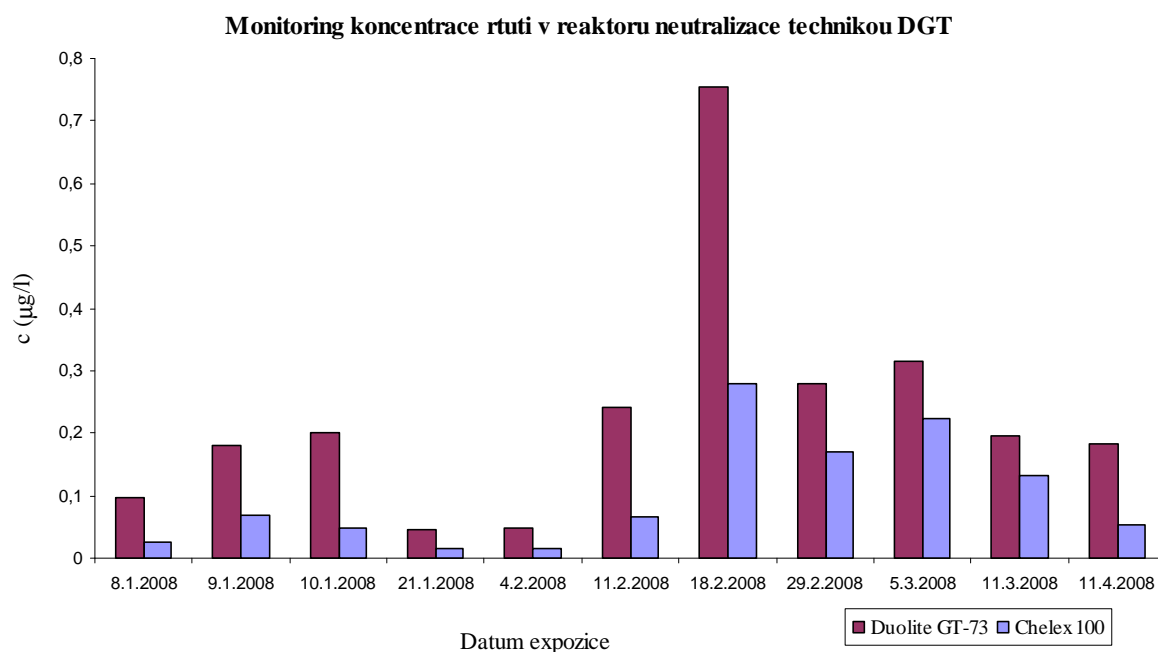
## 5.4. Analýza vzorků odpadní vody technikou DGT

### 5.4.1. Monitoring koncentrace rtuti v reaktoru neutralizace metodou DGT

Jednotky DGT byly v období od 7.1.2008 do 11.4.2008 pravidelně vkládány do reaktoru neutralizace Fakulty chemické VUT. Gely pak byly analyzovány na jednoúčelovém atomovém absorpčním spektrometru AMA 254.

Z důvodu vysoké koncentrace rtuti v gelu, která přesahovala kalibraci přístroje, byl sorpční gel rozdělen na menší části, které byly zvlášť analyzovány. Množství rtuti v jednotlivých částech gelu pak po sečtení daly množství rtuti v sorpčním gelu.

Koncentrace rtuti v reaktoru neutralizace měřené technikou DGT s iontoměníči Duolite GT-73 a Chelex 100 je znázorněn na obrázku 5.11.



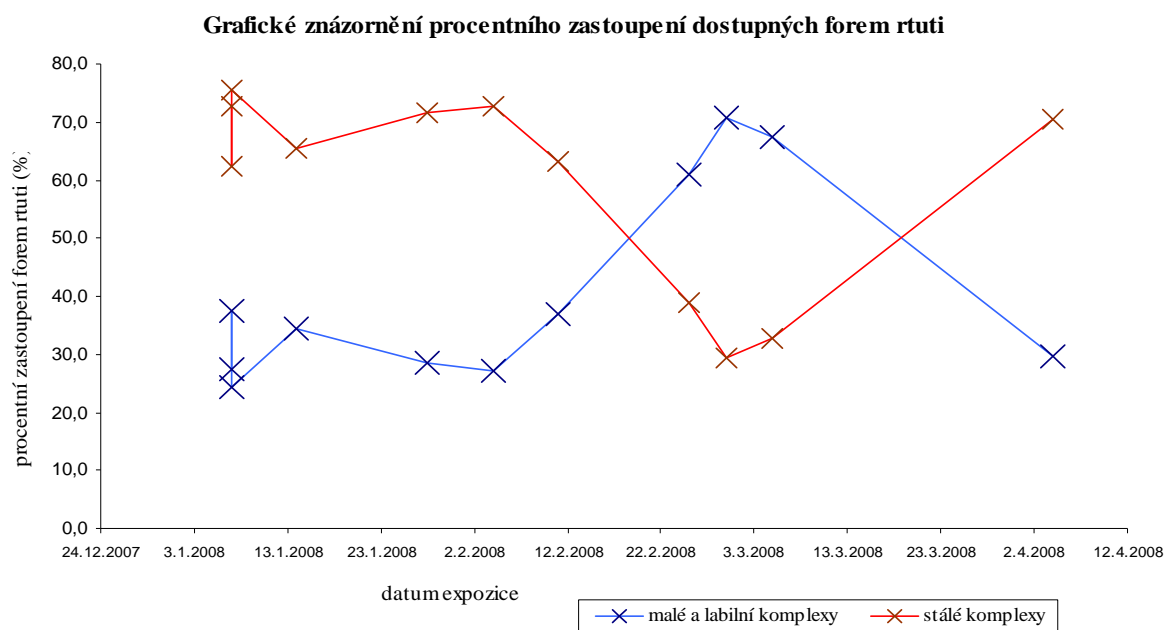
Obr.5.11. *Monitoring koncentrace rtuti v reaktoru neutralizace technikou DGT*

Labilní dostupné formy rtuti získáme z výsledků sorpčního gelu s iontoměníčem Chelex 100 s iminodioxovými funkčními skupinami, které vážou pouze iontové formy rtuti, nebo velmi malé komplexy. Sorpční gel s iontoměníčem Duolite GT-73 s funkčními skupinami -SH má schopnost vázat i větší a kineticky stabilní komplexy.

Procentuální zastoupení forem rtuti získaných iontoměníči Duolite GT-73 a Chelex 100 je vyjádřeno v tabulce 5.10. a na obrázku 5.12.

**Tab.5.10. Zastoupení forem rtuti získaných iontoměníči Duolite GT-73 a Chelex 100 v reaktoru neutralizace**

Doba expozice		Koncentrace ( $\mu\text{g/l}$ )		procentní zastoupení %	
vloženo	vyjmuto	Duolite GT-73	Chelex 100	malé a labilní komplexy	stále komplexy
7.1.2008	8.1.2008	0,10	0,03	27,4	72,6
7.1.2008	9.1.2008	0,18	0,07	37,6	62,4
7.1.2008	10.1.2008	0,20	0,05	24,4	75,6
14.1.2008	21.1.2008	0,05	0,02	34,5	65,5
28.1.2008	4.2.2008	0,05	0,01	28,4	71,6
4.2.2008	11.2.2008	0,24	0,07	27,2	72,8
11.2.2008	18.2.2008	0,76	0,28	36,9	63,1
25.2.2008	29.2.2008	0,28	0,17	61,0	39,0
29.2.2008	5.3.2008	0,31	0,22	70,6	29,4
5.3.2008	11.3.2008	0,19	0,13	67,4	32,6
4.4.2008	11.4.2008	0,18	0,05	29,5	70,5



**Obr.5.12. Grafické znázornění procentního obsahu dostupných forem rtuti metodou DGT iontoměníči Duolite GT-73 a Chelex 100**

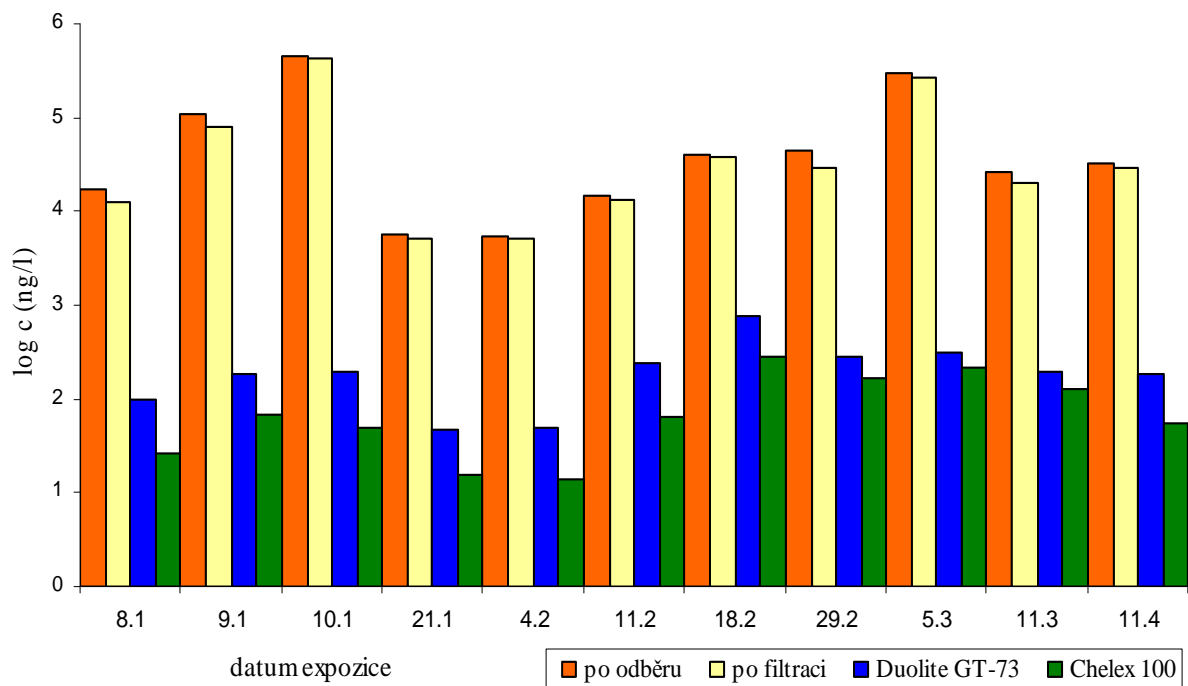
V odpadních vodách většinou převládala rtuť v silnějších a kineticky stabilnějších komplexech. Pouze v období 29.2.2008 až 11.3.2008 se rtuť vyskytovala převážně v iontové formě.

### 5.5. Porovnání celkové koncentrace rtuti získané přímo měřením odebrané vody s koncentracemi získanými metodou DGT s iontoměníči Duolite GT-73 a Chelex 100

Metoda DGT stanovuje průměrné koncentrace během doby expozice. Takto získané koncentrace byly srovnány s koncentracemi získanými přímou analýzou odebrané vody a s koncentracemi po odfiltrování částic a koloidů. Srovnání těchto koncentrací je shrnuto v tabulce 5.11. a znázorněno na obrázku 5.13 v logaritmičtém měřítku.

**Tab.5.11 Porovnání koncentrací rtuti získaných přímo měřením odebrané vody s metodou DGT**

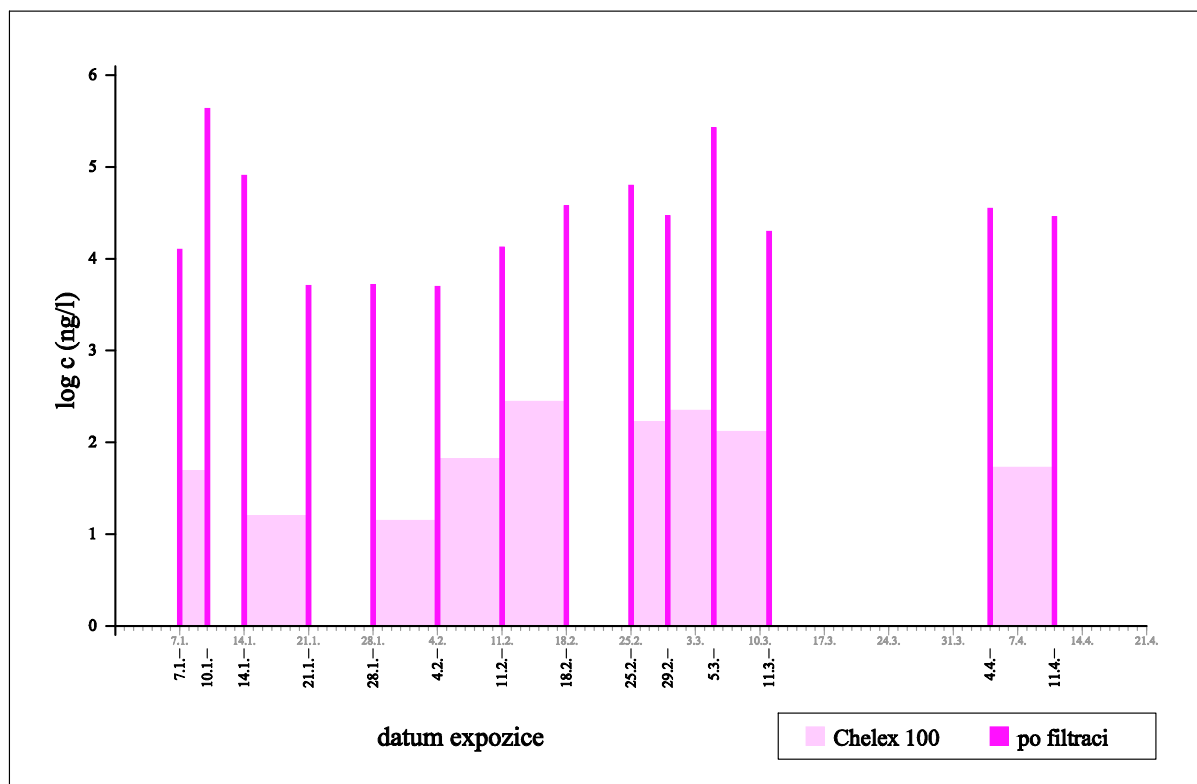
Doba expozice		Koncentrace rtuti získaná analýzou vody (µg/l)		Koncentrace rtuti získaná technikou DGT (ng/l)			
Vloženo	Vyjmuto	po odběru	po filtraci	Chelex 100	% zastoupení	Duolite GT-73	% zastoupení
7.1.2008	8.1.2008	17,2	12,5	26,2	0,21	95,7	0,77
7.1.2008	9.1.2008	107,0	80,9	68,1	0,08	181,3	0,22
7.1.2008	10.1.2008	445,3	437,3	48,7	0,01	199,6	0,05
14.1.2008	21.1.2008	5,6	5,1	15,8	0,31	45,9	0,90
28.1.2008	4.2.2008	5,3	5,0	14,0	0,28	49,2	0,98
4.2.2008	11.2.2008	14,9	13,4	65,5	0,49	241,1	1,80
11.2.2008	18.2.2008	39,9	38,1	278,6	0,73	755,5	1,99
25.2.2008	29.2.2008	44,9	29,6	169,8	0,57	278,3	0,94
29.2.2008	5.3.2008	303,5	271,6	222,4	0,08	314,8	0,12
5.3.2008	11.3.2008	26,9	20,0	131,0	0,66	194,4	0,97
4.4.2008	11.4.2008	31,7	28,8	54,3	0,19	183,7	0,64



Obr.5.13. Srovnání koncentrací rtuti nalezené v odpadní vodě přímo po odběru a metodou DGT

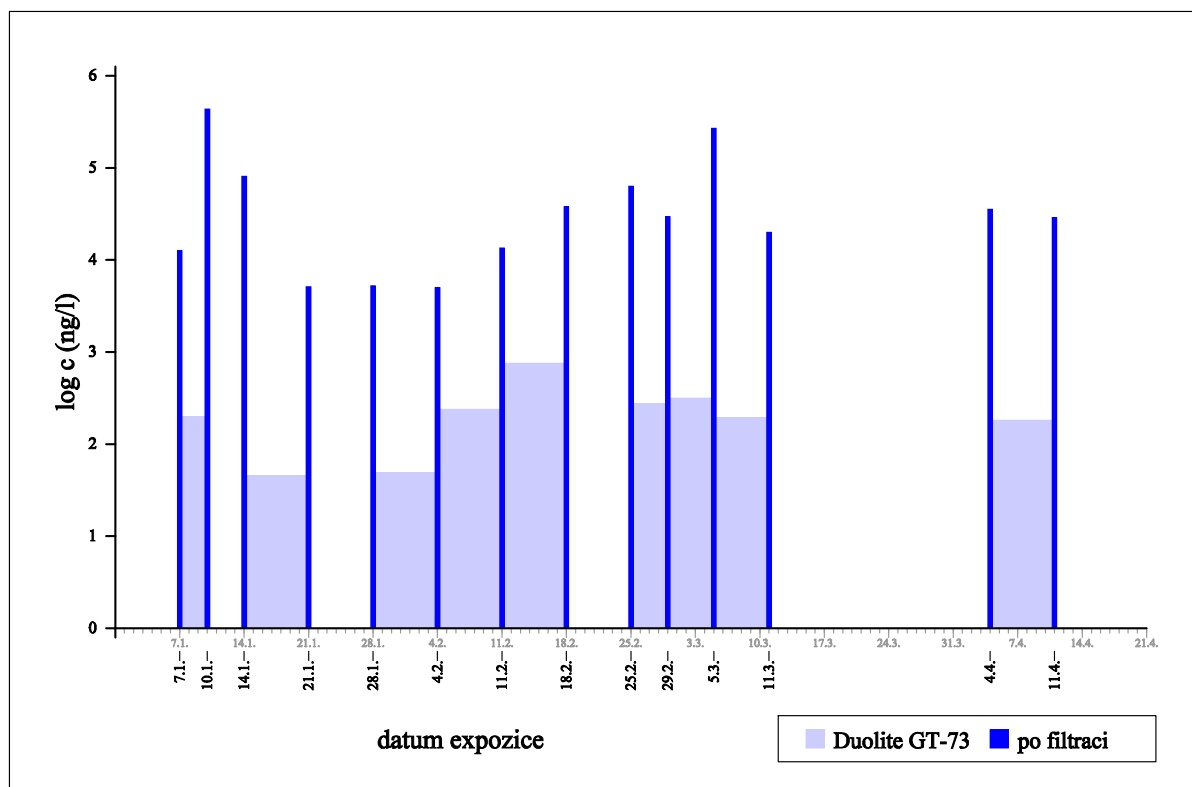
Na obrázku 5.13. jsou uvedeny koncentrace v logaritmickém měřítku. Koncentrace získané metodou DGT, která stanovuje pouze dostupné formy rtuti nebo iontové formy, jsou o dva až tři řády nižší než koncentrace získané analýzou vody ihned po odběru či po odfiltrování částic a koloidů. Koncentrace jsou srovnány v tabulce 5.11.

Limitní hodnota znečištění udávaná kanalizačním řádem je 0,01 mg/l. Tato hodnota byla překročena téměř při každém měření odpadní vody přímo po odběru i po filtraci.



Obr.5.14. *Porovnání celkové koncentrace rtuti po odfiltrování částic a koloidů s koncentrací zjištěnou technikou DGT se sorpčním gelem s iontoměničem Chelex 100*

Obrázek 5.14 znázorňuje porovnání koncentrací rtuti v odpadní vodě po odfiltrování částic a koloidů v jednotlivých dnech odběru, s koncentrací rtuti stanovenou technikou DGT se sorpčním gelem s iontoměničem Chelex 100 za určité časové období.



Obr.5.15. *Porovnání celkové koncentrace rtuti po odfiltrování částic a koloidů s koncentrací zjištěnou technikou DGT se sorpčním gelem s iontoměničem Duolite GT-73*

Obrázek 5.15 znázorňuje porovnání koncentrací rtuti v odpadní vodě po odfiltrování částic a koloidů v jednotlivých dnech odběru, s koncentrací rtuti stanovenou technikou DGT se sorpčním gelem s iontoměničem Duolite GT-73 za určité časové období.

V období 10. 1. až 14. 1., 21.1 až 28. 1., a 18. 2. až 25. 2. nebyly v reaktoru neutralizace exponovány DGT jednotky, proto nejsou na obrázcích znázorněny výsledky.

## 6. ZÁVĚR

Rtuť je jedním z nejtoxičtějších těžkých kovů. Do složek ekosystému se dostává hlavně antropogenní činností. Jedním z hlavních znečišťujících zdrojů jsou odpadní vody. V časovém období od listopadu do dubna akademického roku 2007/2008 byl sledován celkový obsah a formy rtuti v odpadních vodách Fakulty chemické VUT v Brně.

Obsah rtuti byl měřen přímo odebráním odpadní vody z reaktoru neutralizace a z jímek 1 a 2. a měřen na jednoúčelovém atomovém absorpčním spektrometru AMA 254.

Současně s odběrem vzorků vody byly do reaktoru neutralizace vkládány jednotky DGT. Technika DGT je *in situ* technika, založená na difuzi iontů rtuti v hydrogelu a vazbě na iontoměničích. Volba iontoměniče je jedním z nejdůležitějších aspektů této techniky. Pro stanovení rtuti byly vybrány iontoměnič Chelex 100 s iminodioxiovými funkčními skupinami, pro stanovení labilních specií rtuti a iontoměnič Duolite GT-73 s thiolovými funkčními skupinami, pro stanovení i kineticky stabilnějších sloučenin rtuti. Iontoměnič Duolite GT-73 byl srovnán s již komerčně nedostupným iontoměničem Spheron-Thiol, také s thiolovou funkční skupinou. Koncentrace rtuti získané pomocí těchto iontoměničů se shodovaly, proto byl dále používán pouze iontoměnič Duolite GT-73.

Z výsledků půlroční práce vyplývá, že obsah rtuti v odpadní vodě Fakulty chemické VUT v Brně značně kolísá podle prací v laboratořích. Koncentrace rtuti měřené ihned po odběru odpadní vody často převyšuje povolený limit daný kanalizačním řádem. 23.11.2007 koncentrace přesáhla limitní hodnotu osmdesátkrát. Rtuť má schopnost se sorbovat na částice a koloidy. Přítomnost těchto koloidů způsobuje značně rozdílné koncentrace rtuti v paralelně prováděných měřeních ihned po odběru. Po usazení částic a koloidů a po filtraci byly koncentrace rtuti nižší.

Závěrem lze doporučit obsah rtuti pravidelně monitorovat a z výsledků monitoringu vyvozovat následná opatření. Nejvyšší obsah rtuti byl nalezen v podzemní jímkce 2, kde se hromadí kaly a vysrážené soli. Lze proto dále doporučit častější čištění zvláště této podzemní jímky.

Koncentrace dostupných forem rtuti a labilních specií rtuti získané analýzou sorpčních gelů tvořily 0,01% až 1,99 % celkové koncentrace rtuti. Koncentrace získané analýzou sorpčních gelů s iontoměničem Duolite GT-73 byly dvakrát až třikrát vyšší. Z toho lze usuzovat, že rtuť se v odpadních vodách nacházela ve větších a kineticky stabilnějších komplexech.

## 7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] *KANALIZAČNÍ ŘÁD: pro statutární město Brno, město Kuřim, město Modřice, obce Česká a Želešice.* Brno : [s.n.], 2005. 40 s.
- [2] GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. *Chemie prvků: svazek II.* 1. vyd. Praha 4 : Informatorium, 1993. 2 sv. (793, 842 s.). ISBN 80-85427-38-9.
- [3] *Www.irz.cz* [online]. c2005-2008 [cit. 2008-02-12]. Dostupný z WWW: <[http://www.irz.cz/obsah/latky/rtut\\_a\\_sl](http://www.irz.cz/obsah/latky/rtut_a_sl)>.
- [4] HOUSEROVÁ, Pavlína, et al. Chemické formy rtuti ve vodních ekosystémech - vlastnosti, úrovně, koloběh a stanovení. *Chem. listy.* 2006, roč. 100, č. 10, s. 862-876.
- [5] PETRLÍK, Jindřich. *Bezjedu.arnika.org/* [online]. c2005 [cit. 2008-02-13]. Dostupný z WWW: <<http://bezjedu.arnika.org/chemicka-latka.shtml?x=214885>>.
- [6] DUBOVÁ, Zuzana. *Izolace specií rtuti ze sedimentů.* [s.l.], 2006. 36 s. Masarykova univerzita. Vedoucí bakalářské práce Komárek Josef.
- [7] *Toxicological profile for mercury: U.S. department of health and human services.* [s.l.] : [s.n.], 1999. 617 s.
- [8] PITTER, Pavel. *Hydro chemie.* 3. přeprac. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 6 : Vydavatelství VŠCHT, 1999. 568 s. ISBN 80-7080-340-1.
- [9] DAVISON, W., ZHANG, H. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature.* 1994, vol. 367, no. 10, s. 546-548.
- [10] RUSNÍK, I. *Provozní řád neutralizační stanice VUT – FCH v areálu Purkyňova 118.* Brno : [s.n.], 1999. 9 s.
- [11] *Návrh provozních předpisů zneškodňovací stanice IMOS a.s..* Ledec nad Sázavou : Aquacomp hard s.r.o., 1997. 13 s.
- [12] *Ecosystem Health, Canadian Tissue Residue of Wildlife Consumers of Aquatic Biota,* Ministry of Environment (2001).
- [13] WANG, Yaodong, GREGER, Maria. Use of iodide to enhance the phytoextraction of mercury-contaminated soil. *Science of The Total Environment.* 2006, vol. 368, is. 1, s. 30-39.
- [14] MATRKA, Miroslav, RUSEK, Vlastimil. *Průmyslová toxikologie : Úvod do obecné a speciální toxikologie.* 2. nezměněné vyd. Univerzita Pardubice : [s.n.], 1994. 157 s. ISBN 80-85113-85-6.
- [15] PROUSEK, Jozef. *Rizikové vlastnosti látek.* 1. vyd. Slovenská technická univerzita v Bratislavě : [s.n.], 2001. 247 s. ISBN 80-227-1497-6.
- [16] KAFKA, Zdeněk, PUNČOCHÁŘOVÁ, Jana. Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chem. listy.* 2002, č. 96, s. 611-617.
- [17] ŠTEFANIDESOVÁ, Vlasta, SEIDLEROVÁ, Jana, DVORSKÁ, Pavlína. Stabilizace standardních roztoků pro stanovení rtuti metodou AAS. *Chem. listy* 96 [online]. 2002 [cit. 2008-02-13], s. 117-119.



- [18] POPL, Milan, FÄHRNICH, Jan. *Analytická chemie životního prostředí*. 4. přeprac. vyd. Praha : Vydavatelství VŠCHT, 1999. 218 s. ISBN 80-7080-336-3.
- [19] SHAO, Li-Jun, GAN, Wu-Er. Determination of total and inorganic mercury in fish samples with on-line oxidation coupled to atomic fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 2006, vol. 562, is. 1, s. 128-133.
- [20] DOČEKAL, Bohumil, et al. *Atomová absorpční spektrometrie*. 2. upravené a doplněné vyd. Český Těšín : [s.n.], 2003. 164 s. ISBN 80-86380-16-5.
- [21] *AMA 254 návod na obsluhu : Verze pro windows*. Praha : [s.n.], 2000. 125 s.
- [22] CIBULKA, Jiří, et al. *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. 1. vyd. Praha : Academia, 1991. 432 s. ISBN 80-200-0401-7.
- [23] BUFFLE, Jacques, HORVAI, George. *In situ monitoring of aquatic system : Chemical analysis and speciation*. [s.l.] : [s.n.], c2000. 623 s. ISBN 0-471-48979-4.
- [24] SMETKOVÁ, Veronika. *Vývoj metod pro stanovení forem ekotoxikologicky významných prvků v přírodních systémech*. [s.l.], 2004. 156 s. Vedoucí dizertační práce Hana Dočekalová.
- [25] DIVIŠ, Pavel, DOČEKALOVÁ, Hana, ŘEZÁČOVÁ, Veronika. Gelové techniky pro měření in situ ve vodách, v půdách a v sedimentech. *Chemické listy*. 2005, roč. 99, č. 9, s. 640-646.
- [26] *DGT Research : DGT for measurements in waters, soils and sediments* [online] [cit. 2008-03-26]. Dostupný z WWW: <<http://www.dgtresearch.com/>>.
- [27] Sychra V., Svoboda V., Rube.ka I.: *Atomic Fluorescence Spectroscopy*. Van Nostrand Reinhold Comp.Ltd., Amsterdam 1975.
- [28] ZHANG, Hao, DAVISON, William. Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. *Anal. Chem.*. 1995, no. 67, s. 3391-3400.
- [29] *Sigmaaldrich* [online]. 2008 [cit. 2008-06-01]. Dostupný z WWW: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/SUPELCO/10354>>.
- [30] DOČEKALOVÁ, Hana, DIVIŠ, Pavel. Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems. *Talanta*. 2005, vol. 65, is. 5, s. 1174-1178.
- [31] LI Weijia, ZHAO Huijun, TEASDALE Peter R. Metal speciation measurement by diffusive gradients in thin films technique with different binding phases. *Anal. Chim. Acta*. 2005, vol. 533, is. 2, s. 193-202.
- [32] *Chelex 100 and Chelex 20 Chelating Ion Exchange Resin Instruction Manual* [online]. 2000 [cit. 2008-04-30]. Dostupný z WWW: <[http://www.bio-rad.com/webmaster/pdfs/9184\\_Chelex.PDF](http://www.bio-rad.com/webmaster/pdfs/9184_Chelex.PDF)>.
- [33] GREGUŠOVÁ, Michaela. *Nové specifické gely pro techniku difuzního gradientu v tenkém filmu (DGT) se selektivními funkčními skupinami*. [s.l.], 2007. 62 s. Vedoucí diplomové práce Dočekalová Hana.
- [34] KLÍMOVÁ, Miachaela. *Gelové techniky pro stanovení biodostupných forem kovů*. [s.l.], 2003. 72 s. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, CHEMICKÁ FAKULTA. Vedoucí diplomové práce Dočekalová Hana.

- [35] *Biochemical web* [online]. 2004 [cit. 2008-04-30]. Dostupný z WWW: <<http://images.google.cz/imgres?imgurl=http://sweb.cz/biochemie/x/slovník/agaroza.gif&imgrefurl=http://sweb.cz/biochemie/x/slovník.htm&h=169&w=355&sz=4&hl=cs&start=1&sig2=LnMEBCUqQdT>>
- [36] VELÍŠEK, Jan. *Chemie potravin 1*. 2. upr. vyd. Tábor : Osis, 2002. 331 s. ISBN 80-86659-00-3.
- [37] BARBOŘÍKOVÁ, Kristýna. *Formy kovů ve vodných systémech*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2007. 44 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Hana Dočekalová CSc.

## 8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

### 8.1. Použité zkratky

AAS	atomová absorpční spektrometrie
AES	atomová emisní spektrometrie
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie
AMA	jednouúčelový atomový absorpční spektrometr (advanced mercury analyser)
aq	kapalná fáze
CV	metoda generování studených par
DET	technika difuzní rovnováhy v tenkém filmu (diffusive equilibration in thin films technique)
DGT	technika difuzního gradientu v tenkém filmu (diffusive gradient in thin films technique)
DHV	difuzní hraniční vrstva
DOC	rozpuštěné organické látky
HPLC	vysoce účinná kapalinová chromatografie
M	volné specie kovů
ML <sub>x</sub>	komplexy s konkurenčními ligandy
s	pevná fáze
SPME	mikroextrakce na pevné fázi
TEMED	N,N,N',N'-tetrametylethylendiamin

## 8.2. Použité symboly

A	plocha exponované části gelu ( $\text{cm}^2$ )
$C_b$	koncentrace iontů kovu ve vnějším roztoku ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
$C_{\text{DGT}}$	koncentrace kovů nalezené technikou DGT ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )
$C_e$	koncentrace iontu v eluátu ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
$C_{\text{SOL}}$	koncentrace kovů nalezené ve vnějším roztoku ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )
$C'$	koncentrace iontů kovu na rozhraní sorpčního a difuzního gelu ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
D	difuzní koeficient ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )
$dc/dx$	koncentrační gradient ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-4}$ )
$\delta$	tloušťka difuzní hraniční vrstvy (cm)
$f_e$	eluční faktor
$\Delta g$	tloušťka difuzního gelu (cm)
J	tok látky ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )
M	množství iontů akumulovaných sorpčním gelem (g)
t	doba expozice DGT jednotky (s)
$V_e$	objem elučního činidla ( $\text{cm}^3$ )
$V_g$	objem sorpčního gelu ( $\text{cm}^3$ )

## 9. PŘÍLOHY

Tab.9.1. Monitoring koncentrace rtuti v reaktoru neutralizace

Datum odběru vzorku	koncentrace Hg (mg/l)		
	Ihned po odběru	Po usazení částic a koloidů	Po filtraci
9.11.2007	0,06773	0,06076	-
16.11.2007	0,18485	0,17155	-
23.11.2007	0,79785	0,01706	-
30.11.2007	0,04637	0,04364	-
7.12.2007	0,05566	0,05692	-
14.12.2007	0,19898	0,21373	-
7.1.2008	0,01586	0,01565	0,01269
8.1.2008	0,01717	0,01332	0,01249
9.1.2008	0,10701	0,10437	0,08089
10.1.2008	0,44527	0,44267	0,43731
14.1.2008	0,09109	0,08976	0,08183
21.1.2008	0,00563	0,00509	0,00511
28.1.2008	0,00560	0,00694	0,01797
4.2.2008	0,00532	0,00506	0,00504
11.2.2008	0,01492	0,01245	0,01341
18.2.2008	0,03988	0,04376	0,03805
25.2.2008	0,06663	0,06414	0,06374
29.2.2008	0,04492	0,03212	0,02955
5.3.2008	0,30345	0,28544	0,27161
11.3.2008	0,02687	0,02516	0,01997
4.4.2008	0,04216	0,03814	0,03543
11.4.2008	0,03175	0,03142	0,02880

**Tab.9.2. Monitoring koncentrace rtuti v podzemní jímce 1**

datum odběru vzorku	koncentrace Hg (mg/l)		
	Ihned po odběru	Po usazení částic a koloidů	Po filtraci
7.12.2007	0,02692	0,02531	-
14.12.2007	0,04144	0,02722	-
7.1.2008	0,01550	0,00898	0,00218
8.1.2008	0,05217	0,00729	0,00656
9.1.2008	0,01580	0,01420	0,00711
10.1.2008	0,07560	0,22149	0,06511
14.1.2008	0,02141	0,02339	0,02190
21.1.2008	0,00212	0,00202	0,00289
28.1.2008	0,00619	0,00922	0,01500
4.2.2008	0,00400	0,00316	0,00267
11.2.2008	0,01015	0,01003	0,00223
18.2.2008	0,02216	0,02113	0,02447
25.2.2008	0,08063	0,18908	0,08560
29.2.2008	0,04572	0,04177	0,04116
5.3.2008	0,09493	0,08822	0,08590
11.3.2008	0,01971	0,02490	0,02006
4.4.2008	0,01478	0,01298	0,01249
11.4.2008	0,01272	0,01273	0,01257

**Tab.9.3. Monitoring koncentrace rtuti v podzemní jímce 2**

datum odběru vzorku	koncentrace Hg (mg/l)		
	Ihned po odběru	Po usazení částic a koloidů	Po filtraci
7.12.2007	0,21913	0,14406	-
14.12.2007	0,43904	0,45532	-
7.1.2008	0,02402	0,01181	0,01081
8.1.2008	0,05611	0,02094	0,00939
9.1.2008	1,16560	0,76302	0,48665
10.1.2008	0,37424	0,40079	0,33665
14.1.2008	0,07301	0,07194	0,06445
21.1.2008	0,00995	0,00681	0,00721
28.1.2008	0,00531	0,00557	0,00613
4.2.2008	0,16871	0,15575	0,15258
11.2.2008	0,01504	0,01737	0,01398
18.2.2008	0,07047	0,07293	0,05375
25.2.2008	0,05776	0,06792	0,05190
29.2.2008	0,22305	0,02708	0,02043
5.3.2008	0,30467	0,27808	0,28294
11.3.2008	0,05395	0,02606	0,02127
4.4.2008	0,08347	0,04568	0,00793
11.4.2008	0,08406	0,08145	0,03407