

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH  
PEDAGOGICKÁ FAKULTA

KATEDRA APLIKOVANÉ CHEMIE

**Nepřímé stanovení forem rtuti v půdách a sedimentech  
pomocí atomové absorpční spektrometrie**

(diplomová práce)

**Jitka Tumová**

Vedoucí diplomové práce: Ing. Jaroslav Švehla, CSc.

České Budějovice, duben 2011

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jitka TUMOVÁ**  
Osobní číslo: **P05601**  
Studijní program: **M7504 Učitelství pro střední školy**  
Studijní obory: **Učitelství biologie**  
**Učitelství chemie**  
Název tématu: **Nepřímé stanovení forem rtuti v půdách a sedimentech pomocí atomové absorpční spektrometrie.**  
Zadávací katedra: **Katedra aplikované chemie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Cílem je sestavení literární rešerše na téma speciace rtuti, optimalizace vybrané metody izolace organických forem rtuti z různých typů vzorků, její praktické ověření na certifikovaných referenčních materiálech a reálných vzorcích hydrosféry.

Je navržen úsporný nepřímý postup speciace rtuti, t.j. stanovení celkové rtuti v původním vzorku a následně v selektivním extraktu, do kterého přejdou jen organické formy rtuti, který by mohl poskytnout dostatečnou rámcovou informaci o zastoupení jejích anorganických a organických forem.

Metodika:

A/ Literární rešerše na téma speciace rtuti se zaměřením na různé možnosti izolace organických forem rtuti z různých typů přírodních vzorků (sedimenty a půdy).

B/ Testování extrakčních postupů izolace organických forem rtuti a výběr a optimalizace nejvhodnější metody pro konkrétní materiál. Vlastní stanovení celkové rtuti na spektrofotometru AMA-254 v původních materiálech a jejich organometalických forem v extraktech.

C/ Zhodnocení a praktické ověření vybrané metody speciace rtuti na certifikovaných referenčních materiálech i reálných vzorcích a diskuse získaných výsledků.

Rozsah grafických prací: podle potřeby výsledků  
Rozsah pracovní zprávy: 40 stran  
Forma zpracování diplomové práce: tištěná

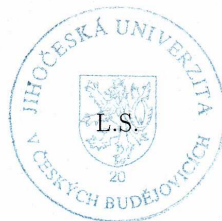
Seznam odborné literatury:

- Capelli R., Fezia C., Franchi A., Zanicchi G.: *Analyst* 1979, 104: 1197  
Beijer K.: *The Biogeochemistry of Mercury in the Aquatic Environment*, Elsevier/North-Holland Biochemical Press: Amsterdam; 1979.  
Gomez-Ariza J. L., Morales E., Giraldez I., Sanchez-Rodas D., Velasco A.: *Journal of Chromatography*, 2001, 938, 211-224.  
Gerbersmann C., Heisterkamp M., Adams C., Broekaert J. A. C.: *Analytica Chimica Acta* 1997, 350, 273-285.  
Donard O., Lalere B., Martin F., Lobinski R.: *Analytical Chemistry* 1995, 67, 4250-4254.  
Tseng C. M., De Diego A., Martin F. M., Donard O. F. X. : *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 1997, 12, 629-635.  
Tseng C. M., De Diego A., Martin F.M., Amouroux D., Donard O. F. X.: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 1997, 12, 743-750.  
Pereiro I. R., Wasik A., Lobinski R.: *Analytical Chemistry* 1998, 70, 4063-4069.  
Vazquez M. J., Carro A. M., Lorenzo R. A., Cela R.: *Analytical Chemistry* 1997, 69, 221-225.  
Rivaro P., Ianni C., et al.: *Microchimica Acta* 2007, 158, 346-352

Vedoucí diplomové práce: Ing. Jaroslav Švehla, CSc.  
Katedra aplikované chemie

Datum zadání diplomové práce: 21. září 2010  
Termín odevzdání diplomové práce: 2. dubna 2011

  
Mgr. Michal Vančura, Ph.D.  
děkan



  
prof. Ing. Martin Křížek, CSc.  
vedoucí katedry

V Českých Budějovicích dne 21. září 2010

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci jsem vypracovala samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

30. březen 2011

.....

Touto cestou bych chtěla poděkovat především vedoucímu mé diplomové práce, panu Ing. Jaroslavu Švehlovi, CSc., za vedení a odbornou pomoc, cenné rady a připomínky, trpělivost a věnovaný čas při zpracovávání mé diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat všem pracovníkům katedry aplikované chemie Zemědělské fakulty Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích, kteří se podíleli na přípravě vhodných podmínek pro moji práci.

Také bych touto cestou chtěla poděkovat i svým rodičům za umožnění studia na Jihočeské univerzitě a za jejich podporu, kterou mi projevovali nejen při psaní diplomové práce, ale po celou dobu mého studia.

Tato práce byla součástí výzkumného záměru ZF JU: MSM: 6007665 806, „Trvale udržitelné způsoby zemědělského hospodaření v podhorských a horských oblastech zaměřené na vytváření souladu mezi jejich produkčním a mimoprodukčním uplatněním.“

## ABSTRAKT

V rámci diplomové práce byly testovány 4 extrakční techniky k izolaci organických forem rtuti ze sedimentů (extrakce v systému kapalina-kapalina, mikrovlnná extrakce v systému kapalina-kapalina, extrakce tuhou fází a extrakce s využitím iontoměniče) s následným stanovením rtuti na atomovém absorpčním spektrofotometru AMA-254. Dobrých výsledků bylo dosaženo při extrakci v systému kapalina-kapalina a při extrakci s použitím iontoměniče, kdy dosažená procenta shody orgHg s certifikovaným referenčním materiálem pro sedimenty CRM-580 odpovídala  $86,44 \pm 16,63 \%$ , resp.  $87,01 \pm 29,22 \%$ . Díky jednoduchému postupu, rychlosti extrakce a snadnosti stanovení obsahu organických forem rtuti byla především ověřena metoda s použitím iontoměniče, jejíž princip a postup je velmi jednoduchý. Tato technika byla aplikována na množství reálných vzorků sedimentů odebraných z vodních nádrží Jordán a Skalka. Bylo prokázáno, že tato metoda představuje vhodnou alternativu k metodám chromatografickým, popř. elektromigračním.

Klíčová slova: rtuť, methylrtuť, sediment, půda, ionex, extrakce, speciace, frakcionace, AMA-254

## SUMMARY

In the diploma thesis have been tested four extraction techniques for isolation of organic forms of mercury from sediments (liquid liquid extraction, microwave extraction in liquid liquid extraction, solid phase extraction and extraction with use of ionic exchange) followed by determination of mercury by atomic absorption spectrometer AMA-254. It has been achieved great results during liquid liquid extraction likewise ionic exchange extraction. Reached percents of orgHg were in accord with certified reference material for sediments CRM-580 and corresponded to  $86,44 \pm 16,63 \%$ , resp.  $87,01 \pm 29,22 \%$ . Thanks to a simple procedure, extraction speed and ease of determination of organic forms of mercury contain was first of all (in the first instance) verified a method with use of ionic exchange, whose principle and procedure is very elementary. This technique was applied to a number of real sediment samples collected from water tanks Jordan and Skalka. It was approved that this method has been presenting a suitable alternative to chromatographic methods or methods of electro-migration.

Keywords: mercury, methylmercury, sediment, soil, ionex, extraction, speciation, fractionation, AMA-254

OBSAH .....	STRANA
<b>1. ÚVOD .....</b>	<b>10</b>
<b>2. CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE.....</b>	<b>11</b>
<b>3. LITERÁRNÍ REŠERŠE .....</b>	<b>12</b>
3.1 VÝZNAMNÉ CHEMICKÉ FORMY RTUTI.....	12
3.1.1 <i>Elementární rtuť</i> .....	12
3.1.1.1 Základní vlastnosti vyplývající z elektronové struktury .....	12
3.1.1.2 Fyzikální a chemické vlastnosti .....	13
3.1.1.3 Výroba rtuti.....	13
3.1.2 <i>Významné anorganické sloučeniny rtuti</i> .....	14
3.1.2.1 Rtuťné soli Hg <sup>+</sup> .....	14
3.1.2.2 Rtuťnaté soli Hg <sup>2+</sup> .....	14
3.1.3 <i>Významné organické sloučeniny rtuti</i> .....	15
3.2 TOXICITA RTUTI.....	17
3.2.1 <i>Chemické formy rtuti a jejich toxicita</i> .....	17
3.2.2 <i>Působení rtuti na člověka</i> .....	19
3.2.3 <i>Typy expozice rtuti</i> .....	21
3.2.4 <i>Historie otrav rtuť</i> .....	21
3.2.5 <i>Mechanismus toxického působení rtuti</i> .....	22
3.2.6 <i>Vliv selenu na toxicitu rtuti</i> .....	23
3.3 STRUČNÁ HISTORIE POUŽITÍ RTUTI .....	24
3.4 VÝZNAMNÁ LOŽISKA RTUTI.....	25
3.5 RTUŤ V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ.....	26
3.5.1 <i>Zdroje rtuti</i> .....	27
3.5.1.1 Antropogenní zdroje rtuti .....	27
3.5.1.2 Přírodní zdroje rtuti .....	29
3.5.2 <i>Bio-geochemický cyklus rtuti</i> .....	30
3.5.3 <i>Výskyt rtuti v atmosféře</i> .....	33
3.5.4 <i>Výskyt rtuti v půdách</i> .....	34
3.5.5 <i>Výskyt rtuti v sedimentech</i> .....	35
3.5.6 <i>Výskyt rtuti ve vodách</i> .....	37
3.5.7 <i>Výskyt rtuti v biotě</i> .....	38
3.5.7.1 Bioakumulace methylrtuti ve vodních ekosystémech a v tkáních vodních organismů... 38	
3.5.7.2 Methylace anorganické rtuti za vzniku methylrtuti .....	40
3.6 STANOVENÍ RTUTI VE VZORCÍCH PŮD A SEDIMENTŮ .....	42
3.6.1 <i>Faktory ovlivňující stabilitu chemických forem rtuti</i> .....	42
3.6.2 <i>Stanovení chemických specií rtuti</i> .....	45
3.6.2.1 Definice a zavedení pojmu speciální analýza .....	45
3.6.2.2 Metody frakcionační analýzy .....	47
3.6.2.3 Základní kroky speciální analýzy rtuti.....	50
3.6.2.4 Izolace specií rtuti z matrice.....	51
3.6.2.5 Extrakční, prekoncentrační a čistící techniky .....	57
3.6.2.6 Derivatizace .....	66
3.6.2.7 Základní kategorie speciální analýzy rtuti podle typu separace.....	68
3.6.2.8 Způsoby detekce specií rtuti.....	75
3.6.3 <i>Stanovení celkového obsahu rtuti (T-Hg)</i> .....	76
3.6.3.1 Atomová absorpční spektrometrie.....	78
3.6.3.2 Atomová absorpční spektrometrie s termooxidačním stanovením vzorku .....	78
3.6.3.3 Atomová fluorescenční spektrometrie.....	79
3.6.3.4 Metoda generování studených par rtuti .....	80
3.6.3.5 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem .....	81
<b>4. METODIKA .....</b>	<b>83</b>
4.1 POSTUP ČIŠTĚNÍ CHEMICKÉHO NÁDOBÍ.....	83
4.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, REFERENČNÍ MATERIÁLY, KOLONKY, PŘÍSTROJE.....	83
4.2.1 <i>Chemikálie</i> .....	83
4.2.2 <i>Iontoměnič</i> .....	84
4.2.3 <i>Standardní referenční materiály</i> .....	85
4.2.4 <i>SPE kolonky</i> .....	85
4.2.5 <i>Další pomůcky</i> .....	85



4.2.6	<i>Přístroje</i> .....	86
4.3	STANOVENÍ CELKOVÉ RTUTI (T-Hg) .....	88
4.4	STANOVENÍ SUMY ORGANICKÝCH FOREM RTUTI (orgHg) .....	89
4.4.1	<i>Extrakce v systému kapalina-kapalina (LLE)</i> .....	89
4.4.2	<i>Extrakce v systému kapalina-kapalina s mikrovlnným ohřevem</i> .....	90
4.4.3	<i>Extrakce tuhou fází (SPE)</i> .....	90
4.4.4	<i>Extrakce vzorků s použitím iontoměniče</i> .....	91
4.5	ANALÝZA REÁLNÝCH VZORKŮ .....	91
4.5.1	<i>Lokality</i> .....	91
4.5.1.1	<i>Charakteristika vodní nádrže Jordán</i> .....	91
4.5.1.2	<i>Charakteristika vodní nádrže Skalka</i> .....	93
4.5.2	<i>Odběr, úprava a uchovávání vzorků z jednotlivých lokalit</i> .....	94
4.5.2.1	<i>Odběr, úprava a uchovávání sedimentu z nádrže Jordán</i> .....	94
4.5.2.2	<i>Odběr, úprava a uchovávání sedimentů z nádrže Skalka (2003)</i> .....	95
4.5.2.3	<i>Odběr, úprava a uchovávání sedimentů z nádrže Skalka (2010)</i> .....	95
4.6	VYHODNOCENÍ DAT .....	96
<b>5.</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>97</b>
5.1	STANOVENÍ CELKOVÉ RTUTI .....	97
5.2	METODIKY STANOVENÍ ORGANICKÝCH FOREM RTUTI .....	97
5.2.1	<i>Extrakce v systému kapalina-kapalina</i> .....	97
5.2.2	<i>Mikrovlnná extrakce v systému kapalina-kapalina</i> .....	100
5.2.3	<i>Extrakce tuhou fází (SPE)</i> .....	101
5.2.4	<i>Extrakce s použitím iontoměniče</i> .....	102
5.3	POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ RŮZNÝCH METODIK .....	103
5.4	APLIKACE EXTRAKCE S POUŽITÍM IONTOMĚNIČE NA REÁLNÉ VZORKY .....	104
5.4.1	<i>Lokalita Skalka (2003, 2010) + Ohře (2010)</i> .....	104
5.4.2	<i>Lokalita Jordán</i> .....	108
5.4.3	<i>Porovnání lokalit Jordán a Skalka</i> .....	109
5.5	ČASOVÁ STÁLOST .....	110
5.6	ZÁVISLOST MĚŘENÉHO OBSAHU RTUTI NA DÁVKOVANÉM MNOŽSTVÍ .....	111
<b>6.</b>	<b>ZÁVĚR A PŘÍNOS PRÁCE</b> .....	<b>117</b>
<b>7.</b>	<b>PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY A DALŠÍCH ZDROJŮ INFORMACÍ</b> .....	<b>121</b>
<b>8.</b>	<b>PŘÍLOHY</b> .....	<b>129</b>

## 1. ÚVOD

Stopové prvky hrají v živé hmotě významnou roli. Některé prvky jsou pro zajištění biologických funkcí organismu nenahraditelné, tedy esenciální, jiné mohou být pro různé druhy organismů toxické. Zda je prvek pro organismus přínosem nebo zátěží se značně odvíjí od jeho koncentrace a konkrétní chemické specie, ve které je prvek v systému přítomen. Proto je důležité pohlížet na prvek nejen jako na celek, ale jako na individuum tvořené několika různými speciemi. Pozornost je třeba také věnovat interakcím konkrétních prvků v různých typech prostředí, protože jednotlivé prvky mohou v reálných biologických matricích a v matricích půd a sedimentů reagovat s přítomnými anorganickými a organickými složkami a mohou přecházet v různé fyzikálně-chemické formy. V současné době dochází ke stále většímu rozvoji studia jednotlivých forem minerálních látek a stopových prvků v biologických materiálech a v materiálech nebiologických (půdách a sedimentech) tvořících nedílnou součást životního prostředí. Je zřejmé, že nestačí znát pouze celkovou koncentraci přítomného prvku v matrici, ale je potřebné také znát zastoupení jeho jednotlivých forem a jejich koncentrace. Touto problematikou se hlouběji zabývá speciální analýza.

Zjištění, že v environmentálních a biologických vzorcích mohou být přítomny různé chemické specie prvků, které mohou vykazovat různý stupeň toxicity, bylo významným podnětem k rozvoji speciální analýzy prvků. Diplomová práce se zabývá problematikou specií rtuti v sedimentech a půdách, přičemž důraz je kladen na organické specie rtuti, které toxicky působí na všechny živé organismy.

## 2. CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Hlavními cíli diplomové práce bylo sestavení literární rešerše na téma speciace rtuti a optimalizace vybrané metody izolace organických forem rtuti a její ověření na certifikovaném referenčním materiálu a aplikace na reálné vzorky sedimentů.

K dosažení cílů byl navržen úsporný postup nepřímého stanovení specií rtuti, tj. stanovení celkové rtuti v původním vzorku a následně v selektivním extraktu, do kterého přejdou jen organické formy rtuti. V průběhu práce se podařilo ověřit též metodu izolace organických forem rtuti s pomocí selektivního ionexu. Tento postup by měl poskytnout dostatečnou rámcovou informaci o zastoupení anorganických a organických forem.

Dílčím cílem diplomové práce bylo ověření přesnosti a správnosti automatického dávkování kapalných vzorků podavačem a vysvětlení rozdílných výsledků získaných měřením absorbancí při různém dávkovaném objemu kapalných vzorků.

### 3. LITERÁRNÍ REŠERŠE

#### 3.1 Významné chemické formy rtuti

##### 3.1.1 Elementární rtuť

Rtuť se vyskytuje pouze v omezeném počtu oxidačních stavů (0, +I a +II). Přesto vytváří širokou škálu sloučenin lišících se nejen svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, ale také toxicitou (Houserová, 2005).

##### 3.1.1.1 Základní vlastnosti vyplývající z elektronové struktury

Rtuť, latinským názvem *Hydrargyrum* = „kapalné stříbro“, patří do 12. skupiny periodické tabulky prvků spolu se zinkem a kadmiem. U této 12. skupiny se nesetkáme s oxidačními čísly většími než +II, což je způsobeno relativně vysokou třetí ionizační energií.

Prvky Zn, Cd a Hg jsou řazeny mezi prvky přechodné (d-prvky), ale vzhledem ke stabilitě zaplněných d-orbitalů mají tyto prvky jen málo z charakteristických vlastností přechodných kovů.

Zinek tvoří řadu sloučenin, které jsou izomorfní s hořčíkem, kovem hlavní podskupiny, a kovům třídy A se také podobá ochotou k tvorbě komplexních sloučenin s kyslíkovým donorovým atomem. Na druhé straně zinek má mnohem větší tendenci k tvorbě kovalentních sloučenin než hořčík a připomíná tím přechodné prvky tvořící stabilní komplexy nejen s ligandy, ve kterých je donorový atom kyslík, ale také dusík a síra. Kadmiem je velmi podobné zinku a lze ho považovat za kov stojící na rozhraní mezi kovy třídy A a B.

Rtuť však jednoznačně patří do třídy B. Má daleko větší tendenci ke kovalentním vazbám a preferuje ligandy s donorovými atomy N, P a S, s nimiž tvoří v oxidačním stavu +II komplexy, které patří k nejstabilnějším komplexům dvojmocných iontů.

Všechny tři kovy, Zn, Cd a Hg, tvoří různé kovalentní sloučeniny díky polarizační schopnosti iontů  $Me^{2+}$ . Rtuť má snahu tvořit kovalentní vazby a poskytuje tak velký počet organokovových sloučenin obecného typu  $R_2Hg$  a  $RHgX$ , které jsou stálé na vzduchu i ve vodním prostředí. Naproti tomu obdobné sloučeniny zinku a kadmia jsou na vzduchu i ve vodním prostředí nestálé

a reaktivnější. Stabilita sloučenin rtuti není důsledkem silných vazeb, ale nízké afinity ke kyslíku, tedy vazba Hg–C není ve skutečnosti tak pevná, ale konkurující vazba Hg–O je ještě slabší (Greenwood a Earnshaw, 1993).

### 3.1.1.2 Fyzikální a chemické vlastnosti

Za normální teploty je rtuť stříbrolesklá kapalina, která po silném ochlazení tuhne ve stříbrolesklé osmistěny, jež tají při  $-38,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Za normálního tlaku rtuť vře při  $357\text{ }^{\circ}\text{C}$ , přičemž vznikají v průhledu modré páry. Kromě vzácných plynů je rtuť jediným prvkem, jehož páry jsou téměř výhradně jednoatomové.

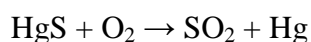
Kapalná rtuť má na kov výjimečně vysoké povrchové napětí a měrný elektrický odpor, což umožnilo použít rtuť jako elektrický standard.

Velmi ochotně se slučuje se sírou a s kyslíkem, snadno se rozpouští v kapalném jodovodíku, koncentrované  $\text{HNO}_3$  a horké koncentrované  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . S vodou a vodní párou nereaguje.

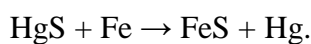
Slitiny rtuti s kovy jsou známé jako amalgámy. Jsou to krystalické látky se stechiometrickým složením (Greenwood a Earnshaw, 1993).

### 3.1.1.3 Výroba rtuti

Výroba rtuti vychází hlavně z cinabaritu, který se praží, přičemž se síra oxiduje na oxid siřičitý, kdežto rtuť uniká v podobě par, které se zachytí kondenzací:



Dříve se používal i rozklad rumělký páleným vápnem nebo se železem :



Znečištěná rtuť se čistí filtrací nebo destilací. V polarografické praxi, kde se rtuť používá jako kapková elektroda, se rtuť často čistí jednoduchým rozstříknutím tenkého proudu rtuti do vrstvy zředěné kyseliny dusičné, v níž se ostatní kovy rozpustí, kdežto rtuť projde většinou nerozpuštěna (Greenwood a Earnshaw, 1993).

### 3.1.2 Významné anorganické sloučeniny rtuti

#### 3.1.2.1 Rtuťné soli $\text{Hg}^+$

Svým chemickým chováním připomínají stříbrné soli. Oxidační číslo +I je v těchto sloučeninách pouze formální hodnota, ve skutečnosti se jedná o dvojjaznou rtuť  $\text{Hg}^{2+}$  naadovanou na rtuť  $\text{Hg}^0$ , což lze zapsat  $-\text{Hg}-\text{Hg}-$ . Nejběžnější sloučeniny jednovazné rtuti jsou halogenidy (Greenwood a Earnshaw, 1993).

- **Chlorid rtuťný** ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , kalomel) je bílý, popř. šedý, žlutý nebo hnědý nerost krystalizující ve čtverečné soustavě. Jeho tvrdost odpovídá 1 – 2 (dle Mohsovy stupnice tvrdosti). Je poměrně málo rozpustný ve vodě (2  $\text{mg.l}^{-1}$  při  $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ), a proto je méně toxický než ostatní ve vodě rozpustné sloučeniny rtuti. Dříve byl hojně používán v lékařství jako projímadlo, ale jeho vážným nedostatkem bylo velké nebezpečí kontaminace rozpustnějším, silně jedovatým  $\text{HgCl}_2$ . Značný význam má kalomel v analytické chemii. V elektrochemii je prakticky nejvíce používanou referenční elektrodou kalomelová elektroda, jejíž potenciál je prakticky neměnný a je dán pouze velmi nízkou, ale stálou koncentrací iontů  $\text{Hg}_2^{2+}$  uvolněných z kalomelu v roztoku chloridu draselného (Greenwood a Earnshaw, 1993).

#### 3.1.2.2 Rtuťnaté soli $\text{Hg}^{2+}$

Svým chemickým chováním připomínají soli měďnaté.

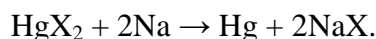
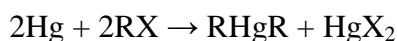
- **Chlorid rtuťnatý** ( $\text{HgCl}_2$ , sublimát) je ve vodě velmi dobře rozpustná sloučenina vykazující mimořádnou toxicitu. Spíše pro zajímavost lze uvést, že sublimát v roztoku prakticky vůbec nedisociuje jako běžné iontové soli, ale v roztoku se nachází pouze solvatované molekuly  $\text{HgCl}_2$ . Jedná se o prudký jed, který se dříve používal jako součást jedu na hlodavce a k moření obilí. Ta část obilí, která byla určena pro setí na příští rok se napouštěla roztokem sublimátu, aby byla chráněna před hlodavci a plísňovými chorobami. To se však neobešlo bez tragických omylů. Někdy nedopatřením takto ošetřené obilí bylo zkrmeno zvířaty a nebo se dostalo do mlýna a pak sloužilo ke konzumaci (Jursík, 2002).

- **Sulfid rtuťnatý** (HgS, rumělka, cinabarit) je nejvýznamnějším přírodním zdrojem rtuti. Jedná se o nejméně rozpustnou formu rtuti. Jeho rozpustnost ve vodě je pouze  $10 \text{ ng.l}^{-1}$  (Kubecová, 2008). Cinabarit od pradávna sloužil jako barvicí pigment. Kromě využití v malířství se např. ve starověkém Egyptě přidával do líčidel a jiných kosmetických přípravků (Jursík, 2002).
- **Fulminát rtuťnatý** (Hg(ONC)<sub>2</sub>) je známý pod označením „*třaskavá rtuť*“. Tato sloučenina slouží k výrobě velmi často používaných pyrotechnických rozbušek. Je značně citlivý vůči zvýšení teploty (třením, úderem), ale za normálních podmínek je zcela stabilní (Jursík, 2002).

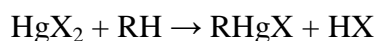
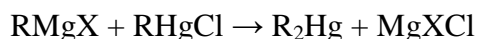
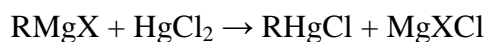
### 3.1.3 Významné organické sloučeniny rtuti

Organokovových sloučenin rtuti je známo velké množství. Obsahují jeden nebo dva uhlovodíkové zbytky navázané přímo na atom kovu (Cibulka et al., 1986) a vytváří tak sloučeniny typu RHgX nebo RHgR', kde R a R' představují uhlovodíkové zbytky a X je anion, který nese nejčastěji podobu halogenidu, dusičnanu, sulfidu nebo síranu (Greenwood a Earnshaw, 1993).

Lze je připravit působením amalgámu sodíku na RX:



Častěji se však pro jejich přípravu používá reakce Grignardova činidla s HgCl<sub>2</sub> v tetrahydrofuranu, nebo je lze také jednoduše získat působením HgX<sub>2</sub> na uhlovodík:



RHgX jsou krystalické pevné látky, zatímco R-Hg představují mimořádně toxické kapaliny nebo nízkotající pevné látky. Jsou to v podstatě kovalentní látky a pouze v případě, kdy  $X = F^-$ ,  $NO_3^-$  nebo  $SO_4^{2-}$ , jsou rozpustné ve vodě a mají iontový charakter.

Stálost těchto sloučenin, kterou se odlišují od ostatních sloučenin prvků skupiny II, má příčinu v mimořádně slabé vazbě Hg–O. Ve skutečnosti je vazba Hg–C také slabá, její hodnota odpovídá jen 60 kJ.mol<sup>-1</sup>. Organokovové sloučeniny jsou tepelně a fotochemicky nestálé, některé z nich musí být skladovány při nízké teplotě a v temnu (Greenwood a Earnshaw, 1993).

Organokovové sloučeniny rtuti jsou poměrně často vytvářeny v životním prostředí z anorganických forem rtuti mechanismem neenzymatického přenosu methylové skupiny z methylkobalaminu (CH<sub>3</sub>B<sub>12</sub>) na Hg<sup>2+</sup> (Houserová, 2005).

- **Methylrtuť** (CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>)

Všeobecně používaný termín methylrtuť (MeHg) je používán v souvislosti se sloučeninami kationtu monomethylrtuti (CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>) a většinou je pod tímto názvem uváděna suma všech těchto látek. Kation MeHg v těchto sloučeninách bývá asociován s jednoduchými anionty, jako např. Cl<sup>-</sup>, ale i s velikými molekulami, jako jsou např. proteiny s pozitivním i negativním nábojem. Vzhledem k tomu, že anorganické formy rtuti se téměř nepodílí na bioakumulaci rtuti v ekosystémech, je právě stanovení organických forem rtuti klíčovým bodem pro studium její bioakumulace. Kation methylrtuti existuje ve volné formě pouze několik minut a nejběžnější formou methylrtuti ve vodních ekosystémech je chlorid methylrtuti (CH<sub>3</sub>HgCl), který je rovněž nejčastěji používán v toxikologických studiích methylrtuti (Maršálek, 2006). Dimethylrtuť je značně těkavá forma organické rtuti a může být snadno uvolňována do atmosféry (Pitter, 1999).

Methylrtuť je v podstatě nejběžnější organická forma vyskytující se v biologických systémech. Je rozpustná ve vodě a poměrně stabilní díky kovalentní vazbě mezi uhlíkem a rtutí. Snadno prostupuje přes biologické membrány a má dlouhý biologický poločas vyloučení, až 70 dní (u dravých ryb jako štika je biologický poločas vyloučení methylrtuti až 170 dní) (Tuhovčáková, 2008). Ze všech sloučenin rtuti má methylrtuť největší rozdělovací koeficient oktanol – voda ( $K_{ow} = \frac{[Hg]_{okt}}{[Hg]_{voda}}$ ;  $\log K_{ow} = 1,7 - 2,5$ ), který určuje její vysokou afinitu k tukům a tudíž její vysokou bioakumulační schopnost (Pitter, 1999). Ve srovnání s jinými organochlorovanými sloučeninami (např. se sloučeninami DDT > 5,5) je jeho hodnota relativně nízká. Ale právě kombinace lipofility a vysoké afinity k –SH skupinám proteinů podporuje její retenci v biotě (Tuhovčáková, 2008). Navíc je tato sloučenina považována za významný neurotoxin (Canário et al., 2007).



Protože je rozpustná ve vodě i v tucích, zůstává ve vodním prostředí, odkud přechází snadno do rybího masa. Methylrtuť v rybím masu je vydatným zdrojem rtuti pro potravní řetězec vedoucí až k člověku, přičemž v jednotlivých člancích řetězce dochází k jejímu zakoncentrování (Kafka a Punčochářová, 2002).

- **Ethylrtuť** ( $C_2H_5Hg^+$ ) představuje značně těkavou specii organické rtuti.
- **Chlorid fenylrtuti (fenylmerkurichlorid)**: je bezbarvá nerozpustná pevná látka (Tuček, 2006).

## 3.2 Toxicita rtuti

### 3.2.1 Chemické formy rtuti a jejich toxicita

Rtuť existuje v několika fyzikálně-chemických formách: jako elementární rtuť kovová či ve formě par, jako anorganické sloučeniny rtuťné a rtuťnaté a jako organické sloučeniny, z nichž mají z toxikologického hlediska největší význam alkyl-sloučeniny (Urban, 2006). Toxicita je navíc přímo ovlivněna délkou expozice (Kafka a Punčochářová, 2002).

Toxicita, bioakumulace a environmentální mobilita rtuti v půdě závisí na konkrétní přítomné specii. Specie rtuti lze klasifikovat například podle jejich mobility (viz Tabulka č. 1). Alkyl specie rtuti, takové jako methylrtuť ( $MeHg^+$ ) a ethylrtuť ( $EtHg^+$ ), jsou nejméně o řád mobilnější než anorganické specie rtuti a tedy toxičtější a mohou se snadněji bioakumulovat. Rozpustné specie anorganické rtuti, takové jako chlorid rtuťnatý ( $HgCl_2$ ), jsou mnohem snadněji transportovány přirozenými pochody oproti jiným anorganickým speciím rtuti. Obvykle slouží jako substrát pro methylační procesy. Alkyl specie rtuti a rozpustné anorganické specie rtuti přispívají z větší části k toxickému potenciálu rtuti v půdách. Specie rtuti jako elementární rtuť ( $Hg$ ) a amalgámy rtuti s kovem jsou méně toxické než rozpustné anorganické specie, což vyplývá z jejich menší mobility v environmentálních pochodech. Specie jako sulfid rtuťnatý ( $HgS$ ) jsou v průběhu geologických období v půdě stabilní a proto jsou pokládány za nejméně toxické specie rtuti (Han et al., 2003).

**Tabulka č. 1:** Rozdělení specií rtuti dle jejich mobility (převzato a upraveno podle Hana et al., 2003)

Pracovně definované frakce rtuti T-Hg		Individuální specie rtuti Všechny specie obsahující rtuť		
„Mobilní a toxická“ rtuť	Alkyl-rtuť	MeHgCl EtHgCl		
	Rozpuštěná anorganická rtuť	HgCl <sub>2</sub> Hg(OH) <sub>2</sub> Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HgSO <sub>4</sub> HgO Hg <sup>2+</sup> komplexy		
		Semi-mobilní rtuť	Hg nebo Hg-M (amalgámy) Hg <sup>2+</sup> komplexy Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
			Ne-mobilní rtuť	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> HgS HgSe

Další možnost z hlediska posuzování toxicity specií rtuti představuje klasifikace specií podle jejich reaktivity (viz Tabulka č. 2). Tato klasifikace přiřazuje specie rtuti do 3 skupin, které jsou reprezentovány těkavými sloučeninami, a dále reaktivními a nereaktivními speciemi rtuti. Reaktivní specie představují nejkomplikovanější skupinu. Sloučeniny v ní korespondují s biodostupností a toxicitou chemických forem, což je v kontrastu ke skupině nereaktivních specií (Issara et al., 2009).

**Tabulka č. 2:** Rozdělení specií rtuti dle jejich reaktivity (převzato a upraveno podle Issara et al., 2009)

Charakteristika	Chemické specie
<b>Těkavé sloučeniny</b>	Hg <sup>0</sup> ; (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg
<b>Reaktivní specie</b>	Hg <sup>2+</sup> ; HgX <sub>2</sub> ; HgX <sub>3</sub> <sup>-</sup> a HgX <sub>4</sub> <sup>2-</sup> s X = OH <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> a Br <sup>-</sup> ; HgO ve formě aerosolu, Hg <sup>2+</sup> komplexy s organickými kyselinami, methylrtuť (CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> HgCl, CH <sub>3</sub> HgOH) a další organortuťnaté sloučeniny
<b>Ne-reaktivní specie</b>	Hg(CN) <sub>2</sub> ; HgS; Hg <sup>2+</sup> vázaná na atomy síry v humusové hmotě

Obecně toxicita stoupá od nejméně toxických anorganických forem rtuti, přes páry elementární rtuti až k nejtoxičtějším organickým formám rtuti (Janoušková, 2002). Stanovování celkového množství rtuti je tudíž nepostačující k porozumění toxikologického dopadu rtuti na environmentální prostředí a především na lidské zdraví (Rivarolo et al., 2007).

Z organických forem představují největší problém methylrtuť a ethylrtuť, které navíc vykazují vysokou tendenci k bioakumulaci. V methylované formě je atom rtuti vázán na uhlík neobyčejně pevně a navíc alkylový radikál dodává sloučenině velkou rozpustnost v tucích, což jí umožňuje snadný průnik přes buněčné membrány (Cibulka et al., 1986).

### 3.2.2 Působení rtuti na člověka

Elementární rtuť je po požití často vyloučena bez dopadu na organismus. Jedná se o nejméně toxickou formu rtuti. Nebezpečí spočívá v možnosti převedení kovové rtuti methanogenními bakteriemi na velmi toxickou methylrtuť. Navíc se kovová rtuť kontinuálně odpařuje do ovzduší (Kafka a Punčochářová, 2002).

Páry elementární rtuti jsou po vdechnutí rychle absorbovány do krevního oběhu, kterým jsou dopraveny do cílového orgánu, mozku. Mírné expozice způsobují poškození centrálního nervového systému (CNS), které může vyvolat únavu, podrážděnost, nespavost, poruchy jemné motoriky včetně třesu končetin a poruchy paměti. Silné expozice mohou mít až smrtící účinek následkem závažného poškození plic (Kafka a Punčochářová, 2002).

Anorganické sloučeniny rtuti jsou mírně toxické, přičemž sloučeniny jednomocné rtuti (rtuťné) jsou obecně méně škodlivé než sloučeniny rtuti dvojmocné (rtuťnaté), především z důvodu jejich menší rozpustnosti ve vodě i v kyselém prostředí. Zvláště vnímavé jsou vůči účinkům rtuti děti, podobně jako v případě olova. Právě u dětí mohou být rtuťné sloučeniny příčinou tzv. růžové nemoci. Jde o hypersenzitivní reakci na tento typ látek způsobující hypersekreci potních žláz, světloplachost, horečku, charakteristicky zbarvenou vyrážku (odtud název nemoci), otoky prstů, zduření mízních a slezinných uzlin a rohovatění s následným olupováním pokožky. Anorganické sloučeniny rtuti mohou poškozovat rovněž ledviny. Pomocí mikroorganismů je lze převést na toxicitější organické sloučeniny rtuti (Kafka a Punčochářová, 2002).

Methylrtuť patří mezi nejnebezpečnější sloučeniny rtuti a vzniká z anorganických sloučenin působením methanogenních bakterií v anaerobním prostředí, např. v sedimentech sladkých a slaných vod. Toxicita methylrtuti vyplývá především z její schopnosti měnit vlastnosti dvou z nejpřísnějších ochranných bariér v lidském organismu – plodovou placentu a hematoencefalickou bariéru mezi krví

a mozkem. Z tohoto důvodu patří methylrtuť mezi embryotoxické a mutagenní látky, a je tudíž nebezpečná zejména pro těhotné ženy, protože může vyvolat poškození plodu nebo dokonce spontánní potrat (Kafka a Punčochářová, 2002). Výzkumy prokázaly, že již po dvoudenním působení methylrtuti na mateřský organismus, byla koncentrace rtuti v mozkových polokoulích plodu dvakrát vyšší než u matky a ve fetálním mozečku dokonce čtyřikrát vyšší ve srovnání s matkou. Z toho vyplývá závažný problém, že plod může být intoxikací vážně poškozen, aniž by mateřský organismus jevil známky otravy (Cibulka et al., 1986). Toxická je rovněž pro malé děti. U nich způsobuje především smyslové poruchy až úplné selhání některých funkcí (hluchota, slepota, ztráta chuti). U dospělých jedinců pak může vyvolat třes těla (Kafka a Punčochářová, 2002).

**Dimethylrtuť** je jedním z nejsilnějších známých neurotoxinů (Kubáň et al., 2009). Do těla často proniká dermální cestou (Tuhovčáková, 2008). Je extrémně nebezpečná, absorpce i tak nízké dávky jako je 1 µl bývá smrtelná. Velmi snadno prostupuje krevně-mozkovou bariérou, pravděpodobně díky tvorbě komplexů s cysteinem. Z organismu se odstraňuje velmi pomalu a proto má tendenci k bioakumulaci. Naštěstí hladiny dimethylrtuti jsou v životním prostředí velmi nízké díky její značné těkavosti (Kubáň et al., 2009).

**Ethylrtuť** má podobné toxické účinky jako methylrtuť, napadá centrální nervový systém, ledviny a imunitní systém (Tuhovčáková, 2008). Při akutní intoxikaci ethylrtutí je její biologický poločas vyloučení v krvi relativně krátký, 7 – 10 dní. Tedy nebezpečí hromadění ethylrtuti v organismu je malé. Ethylrtuťnatý kation nevytváří komplexy strukturně podobné methioninu, a tudíž nedochází k jeho aktivnímu transportu přes hematoencefalickou bariéru jako je tomu u methylrtuti (Urban, 2006).

**Aryl- a alkoxyalkylsloučeniny rtuti** (fenylrtuť, methoxymethylrtuť) jsou obecně méně toxické než alkylsloučeniny rtuti pro jejich rychlou konverzi na anorganickou rtuť, která probíhá v játrech. Mechanismus není v detailech přesně znám, ale předpokládá se existence redukčního odštěpení rtuti z vazby s uhlíkem (Tuček, 2006).

**Chlorid fenylrtuti** je bezbarvý, nerozpustný, považuje se za méně nebezpečný podobně jako jiné fenylrtuťnaté sloučeniny v porovnání s alkylderiváty rtuti, pravděpodobně hlavně co do účinků na nervový systém. Je uváděna možnost poškození jater, srdečního svalu a vzniku anémie s leukopenií. V praxi byly

arylrtuťnatými sloučeninami způsobovány hlavně změny kožní. Při styku s kůží se vytvoří puchýře vyplněné čirou tekutinou, které se vyhojí cca po třech týdnech (Tuček, 2006).

### 3.2.3 Typy expozice rtuti

Dalším faktorem, který rozhoduje o obrazu toxického působení, je typ expozice. Ten souvisí s tím, jakou cestou chemická látka vstoupila do organismu, jak velká dávka látky byla přijata a jaký byl expoziční scénář. Různé typy expozice těžké chemické látky mohou vést k odlišným klinickým důsledkům. Hlavní problém neurotoxicity rtuti v současné době nepředstavuje expozice vysokým koncentracím rtuti, ale spíše dlouhodobá expozice nízkým koncentracím této látky z životního prostředí. K nejdůležitějším zdrojům této expozice patří (1) páry rtuti ze zubního amalgámu, (2) methylrtuť z ryb a (3) thiomersal z vakcín (Urban, 2006). Thiomersal je rtuťnatá organická sůl obsahující 49,6 % hmotnosti ethylrtuti. Thiomersal se hojně používal jako konzervační činidlo ve vakcínách. Vykazuje antibakteriální a protiplísňové účinky ([http://www.vakciny.net/AKTUALITY/akt\\_2008\\_20.htm](http://www.vakciny.net/AKTUALITY/akt_2008_20.htm)). Zvláštností této situace je, že všechna zmíněná tři užití mají svůj dobrý důvod a znamenají i zdravotní přínos. Jejich omezení by sice snížilo expozici rtuti, ale mohlo by být spojeno se zdravotními riziky závažnějšími než představuje potenciální riziko rtuti. Proto je potřeba uvážlivě vyvažovat poměr rizika a přínosu zamýšlených preventivních opatření (Urban, 2006).

### 3.2.4 Historie otrav rtutí

Hlavní zdroje expozice se v průběhu historie měnily a tak i historie otrav rtutí je velmi pestrá a zajímavá. O otravě rtutí jako o nemoci otroků, kteří pracovali v hispánských dolech, se zmiňují prameny již v počátcích římského císařství. V průběhu věků rostly znalosti o otravě rtutí společně s rozvojem využívání rtuti a jejích sloučenin. Postižení byli horníci v nejstarších rtuťových dolech ve Španělsku, od konce středověku v Istrii a posléze v Kalifornii. Postižení byly alchymisté, mastičkáři i jejich pacienti, pozlacovači, výrobci zrcadel v Benátkách a Norimberku, kloboučníci, zubní lékaři. Ohroženy byly i osoby, které se rtutí nepracovaly přímo, např. námořníci přepravující rtuť na svých lodích a při požáru

rtuťových dolů v Istrii dokonce obyvatelstvo v celém okolí (<http://www.eurochem.cz/polavolt/anorg/systemat/hg/toxikol.htm>). Používání solí rtuti při výrobě plstí na klobouky a prach vznikající ve špatně větraných dílnách při sušení plsti vedlo k nervové poruše známé pod názvem „*kloboučnický třes*“ (Greenwood a Earnshaw, 1993).

V relativně nedávné historii bylo zaznamenáno hned několik tragických otrav způsobených rtuť. Asi nejznámější případ otravy rtuť ve velkém měřítku se stal v Japonsku v zálivu Minamata, kde roku 1952 zemřelo 52 lidí v jedné malé rybářské obci (Greenwood a Earnshaw, 1993). MeHg byla vypouštěna do moře z chemické továrny Chisso vyrábějící polyvinylchlorid a léta se bioakumulovala v rybách konzumovaných místní populací (Kubáň et al., 2009). V mase ryb byl zjištěn mimořádně vysoký obsah rtuti ve formě MeHgSMe. Důkazy obdobné bakteriální produkci organosloučenin rtuti pocházejí ze Švédska, kde byla zjištěna methylovaná  $Hg^{2+}$  v odpadních vodách z papíren (Greenwood a Earnshaw, 1993). Všeobecně známá otrava rtuť se také stala v zemědělském Iráku v 70. letech 20. st., kdy obilí ošetřené fungicidy na bázi MeHg určené k setí, bylo použito k výrobě chleba a způsobilo tak nejméně 6530 případů otrav rtuť a nejméně 459 úmrtí (Kubáň et al., 2009).

Možné oživení starších katastrofických epizod z roku 1953 v Minamatě a v dalších částech světa v 60. a 70. letech, by nyní mohlo nastat v Amazonii jako výsledek tamější novodobé zlatokopecské horečky. Ročně je takto vyprodukováno až 168 tun kovové rtuti (údaj z roku 1989) (Uria a Sanz-Medel, 1998).

### 3.2.5 Mechanismus toxického působení rtuti

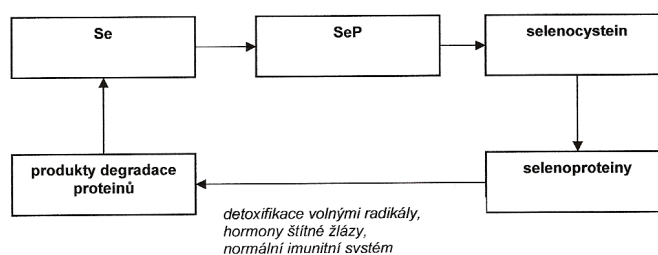
Mechanismus toxického působení rtuti spočívá převážně ve vazbě rtuťnatého kationtu na SH-skupiny (sulfhydrylové, thiolové skupiny) bílkovin (Cibulka et al., 1986). Příčinou značné reaktivity rtuti s thiolovou –SH skupinou je pravděpodobně velká afinita rtuti k sulfidické síře. Takováto –SH skupina je například součástí aminokyseliny cysteinu, podílející se na struktuře enzymů (např. koenzymu A) (Pitter, 1999). Díky této reakci dojde ke změně propustnosti buněčných membrán a k poškození nitro-buněčných enzymů, kationty rtuti tedy působí jako enzymový jed, protože už v malých koncentracích inhibují některé enzymové reakce tím, že se navážou na aktivní místo enzymů (Cibulka et al., 1986). 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 tím zvyšovat permeabilitu pro draslík. Následkem nedostatečného transportu cukru do mozkových buněk, může dojít k energetickému deficitu v těchto buňkách. Zvýšená propustnost membrán pro draslík způsobuje poruchy přenosů nervových impulzů z mozku (Kafka a Punčochářová, 2002).

### 3.2.6 Vliv selenu na toxicitu rtuti

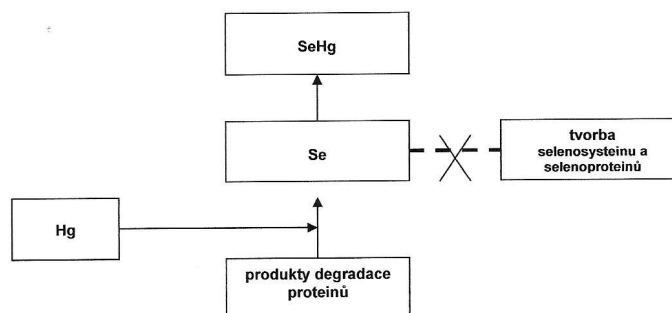
Již ve čtyřicátých letech minulého století bylo prokázáno, že toxicita rtuti může být snížena přítomností selenu. Ačkoliv přesný mechanismus účinku selenu není znám, předpokládá se, že anorganické formy rtuti, které vznikají demethylací methylrtuti v játrech, jsou vázány selenem a vytvářejí Hg-selenoproteiny a selenid HgSe. Vazba rtuti do složitých konglomerátů s bílkovinami brání průniku iontů rtuti do tkání organismu. Za normálních podmínek se jen malé množství iontů rtuti váže s bílkovinami o nízké molekulové hmotnosti. Volné ionty Hg jsou pak příčinou destruktivních změn tkání. Za přítomnosti selenu se však tvoří daleko větší komplexy, které „uvězní“ většinu Hg iontů. Účinek rtuti se projevuje při akutních i chronických intoxikacích rtutí vázanou anorganicky i organicky (Cibulka et al., 1986; Houserová et al., 2006a).

Toto vysvětlení ale není přijímáno jednoznačně, a proto je v současné době studován detoxikační efekt selenu z hlediska termodynamické analýzy, vazebné afinity a molekulární kinetiky. Jedná se o hypotézu, že by rtuť mohla narušit syntézu esenciálních selenoenzymů, jež jsou důležité pro nervové tkáně, a tak způsobit odumření nervových buněk zejména v mozku plodu. To může nastat, když matka přijme množství rtuti, jež převyší množství esenciálního selenu. Vznik selenoproteinů a rušivé působení rtuti je znázorněno na obrázku 1 a 2 (Machálek, 2003):



**Obrázek č. 1:** Vznik selenoproteinů (Machálek, 2003)

Přítomnost rtuti naruší uvedený cyklus a vede k tvorbě jiných sloučenin než selenoproteinů:



**Obrázek č. 2:** Narušený cyklus vzniku selenoproteinů (Machálek, 2003)

Defekt selenoenzymového mechanismu má za následek poškození vývoje neuronové tkáně, což se projeví zejména v raném stádiu vývoje plodu (Machálek, 2003).

### 3.3 Stručná historie použití rtuti

Anglický název *mercury* dostala rtuť po římském bohu obchodu Mercuriovi (též Merkurovi) (Páleš, 2004 in Velebil, 2008). Rtuť jako kov je známa několik tisíc let. Nejstarší vzorek kovové rtuti byl nalezen v jedné z egyptských hrobek, kde se nacházela obřadní nádobka s kapkou rtuti. Stáří hrobu bylo datováno na více než 5000 let. Pro náboženské účely byla rtuť ve formě sloučeniny cinabaritu (rumělký) používána podstatně dříve, již v období prehistorického člověka, a to především jako rituální a kosmetická barva.

Od 6. stol. př.n.l. se používání rtuti značně rozšířilo a to především jako léčebného prostředku. Egypťané ve svých spisech často popisovali jak výrobu, tak i amalgamací s cínem a mědí.

První zmínka o tomto „tekutém stříbru“ se vyskytuje ve spisech Aristotela ze 4. stol. př.n.l., kde se píše o použití elementární rtuti promíchané se slinami k léčbě některých kožních chorob.

Římané převzali od Řeků řadu způsobů využití rtuti. Největší uplatnění měla rtuť při výrobě zlata amalgamací. Nejžádanější pak byla ve formě rumělkového okru, kvalitního červeného pigmentu (Velebil, 2008), který se používal jako dekorační pigment ve stavebnictví a kosmetice. Uplatnění našla i v lékařství při léčbě očních



a kožních chorob. S pádem Říma spotřeba rtuti prudce klesla. Nicméně i nadále se používala pro léčbu svědění, svrabu, vyrážek, lepry a zavšivení (Cibulka et al., 1986).

Ve středověku byla rtuť používána nejen k léčbě svrabu a zavšivení, ale i k léčbě syfilisu, o což se zasloužil Paracelsus (Cibulka et al., 1986). Hned od začátku rozšíření syfilisu používali lazebníci k jeho léčbě rtuť. Nešetřili s ní a otravy byly na denním pořádku. Jistý Ulrich von Hutten zaznamenal, že na léčbu rtutí více lidí zemřelo, než bylo uzdraveno. Nemocní mnohdy dávali přednost strastiplnému konci bez léčby (Vlček, 1996).

Chemické znalosti středověku dávaly rtuti významné postavení. Jedna z alchymistických teorií tvrdila, že všech sedm tehdy známých kovů bylo v podstatě tvořeno rtutí a sírou a že jejich vzájemný poměr a čistota byly určující pro druh vzniklého kovu nebo sloučeniny (Cibulka et al., 1986).

Moderní použití rtuti se datuje od objevu způsobu výroby stříbra amalgamací roku 1557. Do tohoto období spadá mnoho důležitých vynálezů, např. rtuťový barometr (1643 – Torricelli) či rtuťový teploměr (1720 – Fahrenheit). Rtuť našla využití i pro válečné účely. Jednou z nejpoužívanějších sloučenin je fulminát rtuťnatý,  $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ , tzv. třaskavá rtuť, která se používá k plnění rozbušek a roznětek (Cibulka et al., 1986). Kromě laboratorního použití (náplň do teploměrů, barometrů, elektrod v polarografii) se rtuť používá také při elektrochemických výrobcích ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ) a v elektrotechnice (usměrňovače, výbojky, bateriové články). Nesmíme opomenout ani její důležitou roli v dnešní medicíně (Toužín, 2001). V současné době se ale od využívání rtuti ustupuje kvůli její toxicitě (Velebil, 2008).

### 3.4 Významná ložiska rtuti

Těžba rtuti a její použití má tradici několika tisíc let. Rtuť je vyráběna z cinabaritu už od starověku. V současnosti ale těžba rtuti ve světě klesá.

Známa a k těžbě využívaná evropská ložiska se nalézají ve Španělsku (Almadén), v Itálii (Monte Asiata), ve Slovinsku (Ideina) a na Ukrajině (Nikitovka) (Velebil, 2008).

Z území České republiky je v literatuře zmíněno cca 40 mineralogických výskytů cinabaritu (Kratochvíl, 1996). K těžbě mezi 14. a 19. stoletím došlo jen na některých z nich. Důvodem byla nízká koncentrace cinabaritu a jeho malý objem na

většině z ložisek. Mezi známější ložiska patří Jedová hora (též Dědova hora) u Hořovic a Horní Luby u Chebu, méně známými ložisky cinabaritu jsou Svatá u Berouna, Jesenný u Semil a Bezdrůžice u Mariánských Lázní. Od 19. století se v České republice rtuť už netěžila. Žádné z těchto historických ložisek dnes nemá praktický ekonomický význam, ale poskytují možnost výzkumu různých přírodních forem výskytu rtuti na starých haldách, v půdách a ve vodě (Velebil, 2008).

V centrální oblasti České republiky byla Hg ruda dolována na dvou lokalitách (na Jedové hoře a ve Svaté) po více než 150 let. V důlních odpadech z hald v blízkosti dolů byla naměřena zvýšená hodnota obsahu celkové Hg (až  $120 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Termálně desorpční metoda odhalila, že nejvíce Hg (>80 %) ve studovaném odpadním materiálu se nacházelo ve formě cinabaritu, který je relativně stabilní v půdách a rezistentní k tvorbě vysoce toxické methylrtuti. Nicméně menší část (< 14 %) z celkové rtuti byla identifikována jako rtuť povrchově vázaná na minerály, která může podléhat methyloci a tudíž může představovat potenciální dlouhodobé environmentální riziko (Hojdová et al., 2008).

Hlavními společnými znaky českých a evropských ložisek cinabaritu jsou vulkanický, respektive vulkanosedimentární původ a jednoduchá minerální asociace. Hlavní rozdílné znaky jsou různé stáří (evropská ložiska od siluru po kvartér, česká ložiska prekambrium až ordovik) a dále česká ložiska prošla vyšším stupněm metamorfózy (Velebil, 2008).

### **3.5 Rtuť v životním prostředí**

Rtuť jakožto globální polutant patří mezi kovy přirozeně se vyskytující ve všech složkách životního prostředí – atmosféře, hydrosféře, biosféře a litosféře a to v různých chemických formách. Množství celkové rtuti v životním prostředí je výsledkem součtu antropogenních a přírodních zdrojů. Její původní koncentrace se pohybují mezi  $0,08$  a  $0,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  ve vzorcích skal, sedimentů a půd. Ryzí rtuť je v přírodě vzácná, obvykle se vyskytuje v komplexech sulfidů se Zn, Fe a dalšími kovy zemské kůry.

Globální antropogenní přísuny rtuti do environmentálního prostředí se odhadují na cca  $3,2$  až  $30 \times 10^6 \text{ kg}\cdot\text{rok}^{-1}$ , zatímco globální emise Hg z přírodních zdrojů se odhadují na cca  $3 \times 10^6 \text{ kg}\cdot\text{rok}^{-1}$  (Issaro et al., 2009).

Issaro et al. (2009) dále ve své rešeršní studii uvádějí, že při sloučení antropogenních vstupů s přirozenými zdroji dochází k uvolňování cca  $806 \times 10^6$  kg do půdy, cca  $118 \times 10^6$  kg do vody a  $741 \times 10^6$  kg do atmosféry ročně. V těchto environmentálních prostředích se rtuť vyskytuje v různých chemických formách, což je způsobeno mnoha faktory jako jsou např. fyzikálně-chemické vlastnosti a specifita prvkového složení každého z prostředí.

Zdroje odhadů emisí rtuti se však značně liší. Kalač a Tříška (1998) uvádějí, že z antropogenní činnosti se do životního prostředí dostává globálně cca 10 000 tun ročně a minimálně dalších 30 000 tun se ročně dostává do životního prostředí vypařováním rtuti ze zemského povrchu (půdy) a z oceánů. Poměr antropogenních a přirozených zdrojů rtuti je často udáván jako 1 : 4. Tuček (2006) říká, že se ročně do atmosféry uvolňuje 30 000 – 150 000 tun rtuti přirozenými procesy a antropogenní činnosti se podílí ročně cca 20 000 tunami rtuti. Kubáň (2009) uvádí, že cca 80 % z celkové rtuti je uvolňováno do prostředí dolování a spalováním tuhých odpadů, zatímco cca 20 % pochází ze zemědělství (hnojiva, fungicidy) a komunálního a průmyslového odpadu. Další autoři uvádějí, že původ rtuti z antropogenní činnosti činí 60 – 80 % (Houserová et al., 2006a).

I přes mezinárodní úsilí redukovat emise rtuti zůstávají emise stále hodně vysoké a to zejména díky politické nestabilitě hlavně v rozvojových zemích. Poslední odhady se pohybují od  $6,6$  do  $9,4 \times 10^6$  kg.rok<sup>-1</sup> (Issaro et al., 2009).

### 3.5.1 Zdroje rtuti

#### 3.5.1.1 Antropogenní zdroje rtuti

Antropogenní zdroje těžkých kovů nabývají na významu od doby rozvoje průmyslu souvisejícího se zavedením parního stroje a s přechodem manufakturní výroby na průmyslovou velkovýrobu. Experimenty založené na stanovení kovů v ledovcových vrstvách, v nichž se kovy ukládaly díky dálkovému přenosu emisí, toto časové rozlišení jednoznačně potvrzují (Machálek, 2003).

- **Průmyslová výroba:** Ve většině států už dnes platí zákaz výroby acetaldehydu a vinylchloridu, při které se běžně používala rtuť jako katalyzátor. Nejznámější případ takovéto kontaminace životního prostředí rtutí se stal v Japonsku v zátocě Minamata (Vlček, 1996). Rtuťových elektrod se využívá v průmyslu

k výrobě chloru a alkalických hydroxidů. Sloučeniny rtuti se uplatňovaly i v papírenském průmyslu, kdy se využívaly k zabránění množení slizotvorných bakterií (Lodenius, 1990 in Janoušková, 2002).

- **Nátěrové hmoty:** Rtuť může dosud tvořit základ některých speciálních barev, především pro ochranné nátěry lodních trupů a dále tam, kde je potřeba, aby barva měla baktericidní a fungicidní účinek (Kalač a Tříška, 1998).
- **Farmaceutické preparáty:** Sloučeniny rtuti tvořily účinnou bázi diuretik a antiseptik, která se používala k léčbě kožních chorob (Kalač a Tříška, 1998).
- **Zubní lékařství:** Odhaduje se, že na výrobu zubního amalgámu se spotřebují asi 3 % celkové světové produkce rtuti (Urban, 2006). Spotřeba rtuti v dentálních amalgámech v zemích Evropské unie dosáhla 110 tun v roce 1990 a poklesla na 70 tun v roce 2000 (Tuček, 2006). Amalgám rtuti se používá v zubním lékařství v širokém měřítku již více než 150 let (Urban, 2006). Zubní amalgám je materiál ze slitiny stříbra, cínu a mědi míchané těsně před aplikací se rtutí v poměru přibližně 1:1. Průměrný denní příjem elementární rtuti ze zubních amalgámových výplní se odhaduje od 3 do 17  $\mu\text{g}\cdot\text{den}^{-1}$  v závislosti na počtu výplní (Tuček et al., 2007). Tolerovaný denní příjem rtuti se podle WHO pohybuje kolem 40  $\mu\text{g Hg}$  za den (Urban, 2006).
- **Zemědělská výroba:** Organortuťnaté sloučeniny se stále smějí používat v některých rozvojových zemích jako mořidla osiva obilí (např. fenymerkuriacetát). Rtuť byla také používána ve fungicidních přípravcích. Nesprávné zacházení s těmito přípravky vedlo k mnoha otravám, především v rozvojových zemích (Kalač a Tříška, 1998).
- **Spalování fosilních paliv:** Uhlí a ropa obsahují různá množství rtuti a jejich spalováním je rtuť uvolňována do atmosféry. Roční úroveň emisí z těchto zdrojů činí cca 5 000 tun. Světové údaje uvádějí rozmezí průměrů obsahů rtuti 0,01 – 3,3  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Emitovaná rtuť významně znečišťuje životní prostředí nejen v místě spalování, ale je rozptylována po celé zeměkouli a kontaminuje touto cestou i půdu (Cibulka, 1986). Z hodnocení výsledků analýz vzorků hnědého uhlí ze severočeské pánve vyplývá, že průměrný obsah rtuti v uhlí je 0,26  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  a dále, že rtuť je vázána převážně na síru. Minerály rtuti v severočeské uhelné pánvi nebyly popsány (Šafářová a Řehoř, 2006).

- **Spalování biomasy:** Při spalování biomasy se ročně uvolní do atmosféry průměrně množství  $675 \pm 240 \times 10^6$  g.rok<sup>-1</sup>, což představuje cca 8% ze všech zdrojů (antropogenních i přirozených) (Pirrone et al., 2009).
- **Čistírenské kaly:** Příkladem kontaminace zemědělské půdy rtutí je použití čistírenských kalů jako organických hnojiv. Aplikací kalů do půdy se řeší i problém likvidace velkého množství kalů, které se hromadí v čistírnách odpadních vod. Bylo prokázáno, že těžké kovy, včetně rtuti, obsažené v kalech mohou kontaminovat nejen půdu samotnou, ale sekundárně i na ní rostoucí vegetaci (Cibulka, 1986).
- **Těžba rtuti:** (viz kapitola 3.4 Významná ložiska rtuti)
- **Vyluhování z hlušiny s aktivní i ukončenou těžbou rtuti:** Obecně odpadní haldy z míst s aktivní či ukončenou těžbou rtuti zahrnují velice heterogenní materiály, které mohou obsahovat rtuť v podobě HgS, kovové Hg<sup>0</sup> nebo v podobě Hg<sup>2+</sup> vázané na minerální nebo organické komponenty (Biestler et al., 1999 in Hojdová et al., 2008). Rtuť vázaná na povrchy minerálů může podléhat methylaci a tudíž představuje potenciální dlouhotrvající environmentální riziko (Hojdová et al., 2008).
- **Těžba a tavení vzácných kovů amalgamací:** Z celosvětového hlediska představuje velké riziko získávání zlata amalgámovou metodou. Při ní se zemina, která obsahuje rozptýlené zlato, prosívá přes síta a přitom se mísí s velkým množstvím kovové rtuti. Vzniklý amalgám se zahřívá, tím se odstraní rtuť a zůstane pouze čisté zlato. Tato procedura se často provádí v primitivních podmínkách, mnohdy i v obytných domech. Jedná se především o povodí Amazonky. V této oblasti se dostane do ovzduší ročně až 150 tun rtuti (Urban, 2006).
- Mezi další významné zdroje rtuti patří: **spalování odpadu ve spalovnách, kremace, vypouštění kontaminovaných komunálních vod, výroba cementu aj.** (Kalač a Tříška, 1998).

### 3.5.1.2 Přírodní zdroje rtuti

Přírodní zdroje rtuti můžeme také označit jako geochemické zdroje.

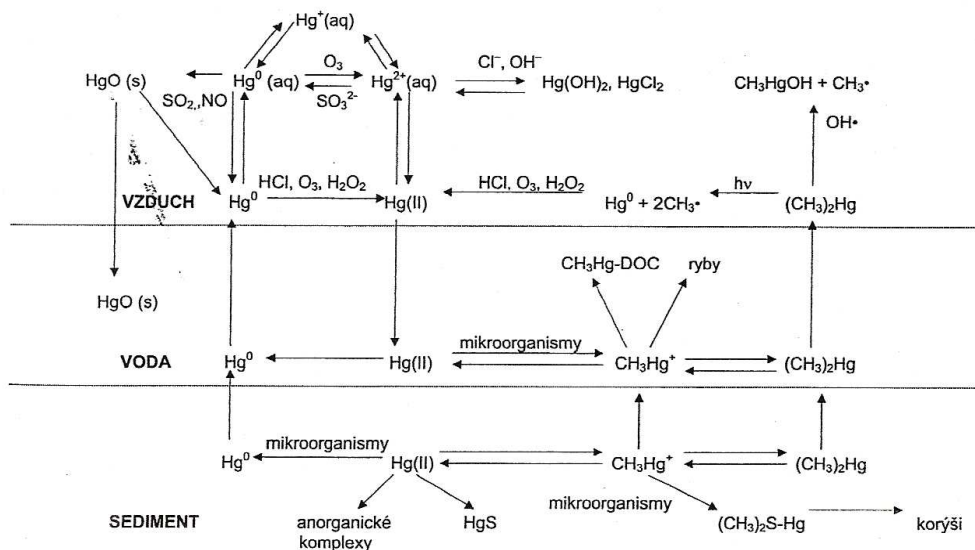
- **Ložiska kovové rtuti a cinabaritu:** V zemské kůře je rtuť velmi vzácná, přesto se v ní nalézají velmi výjimečně ložiska kovové rtuti a cinabaritu, ze kterých se

rtuť může dostávat do životního prostředí a to běžně do atmosféry, jako elementární rtuť (Kalač a Tříška, 1998).

- **Vulkanická činnost a geotermální aktivita:** Příspěvek ze sopečné činnosti, která může být významným zdrojem emisí rtuti do atmosféry, je proměnlivý dle časové závislosti, kdy se sopky nachází v odplyňovací nebo erupční fázi. Rtuť je emitovaná z vulkánů primárně v podobě plynné  $\text{Hg}^0$  a  $\text{Hg}/\text{SO}_2$  poměr je všeobecně přijímán k odhadování emisí rtuti, přestože je to velmi kontroverzní údaj z důvodu nedostatku relevantních dat a z důvodu velkého kolísání všech dostupných dat. Vulkanickou a geotermální činností se v průměru uvolňuje do atmosféry cca  $90 \times 10^6 \text{ g.rok}^{-1}$  rtuti, což po přepočítání vychází na méně než 2 % z celkového podílu rtuti z přirozených zdrojů (Pirrone et al., 2009).
- **Lesní požáry:** Z hlediska uvolňování rtuti do ovzduší jsou významné velkoplošné lesní požáry, které často vznikají přirozenou cestou zejména vlivem příliš dlouhých období sucha.
- **Povrchy vodních ploch:** Dle odhadů z roku 2008 emise z vodních ploch – oceánů (Atlantský, Tichý, Indický, Severní ledový), Středoziemního moře, pobřežních vod a jezer do atmosféry činí  $4532 \times 10^6 \text{ g.rok}^{-1}$ , což představuje více než 61 % z celkových emisí rtuti (Pirrone et al., 2009).

### 3.5.2 Bio-geochemický cyklus rtuti

Nejdůležitější chemické formy rtuti pro bio-geochemický cyklus jsou elementární rtuť ( $\text{Hg}^0$ ), anorganická rtuť ( $\text{Hg}^{2+}$ ), monomethylrtuť (MMHg,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) a dimethylrtuť (DMHg,  $\text{CH}_3\text{HgCH}_3$ ). V bio-geochemickém cyklu rtuti se tyto specie mohou vzájemně vyměňovat v atmosférickém, vodním a terestrickém prostředí (Leermakers et al., 2005), jak je patrné z obrázku č. 3.



Přerušovaná čára představuje hranici mezi složkami životního prostředí  
 aq = kapalná fáze, DOC = rozpuštěné organické látky, s = pevná fáze

**Obrázek č. 3:** Přeměny sloučenin rtuti probíhající ve složkách vodního ekosystému (Houserová et al., 2006a)

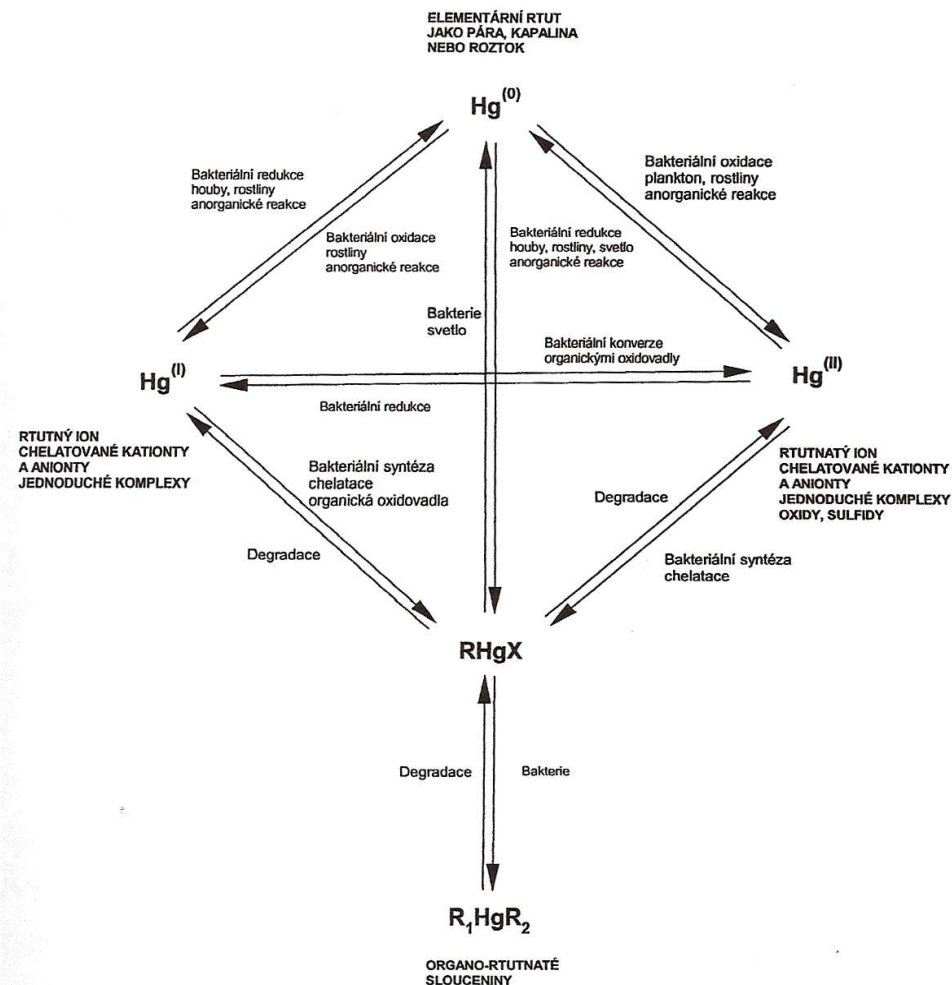
Bio-geochemický cyklus rtuti je charakterizován jako součet všech vstupů a výstupů sloučenin rtuti v daném ekosystému. Celkový bio-geochemický cyklus zahrnuje uvolnění rtuti ( $\text{Hg}^0$ ) a nově vzniklých těkavých sloučenin rtuti  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$  z půd, hornin, povrchových vod, vulkánů a antropogenní činnosti, jejich transport za současné transformace atmosférou, ukládání sloučenin rtuti zpět na zemi a v povrchových vodách, sorpci sloučenin rtuti na částičky sedimentů nebo půdy a také transformaci jednotlivých chemických forem rtuti a jejich bioakumulaci (Houserová, 2005).

Cyklus sloučenin rtuti je neustále opakován, pouze část rtuti je navázána do nerozpustných sloučenin nebo bioakumulována ve vodních potravních řetězcích a nemůže tak být znovu uvolněna do atmosféry (Houserová, 2005).

Hlavní mechanismy koloběhu rtuti v životním prostředí představují (viz obr. 4):

- Biologické procesy v půdách a sedimentech vedoucí k převedení dvojmocné rtuti na elementární formu.
- Alkylace (většinou methylace), která probíhá v půdách a sedimentech biotickou i abiotickou cestou. Tento proces je ovlivňován anaerobními bakteriemi (např. rodu *Methanobacterium*), a to především v sedimentech. Alkylací vznikají monomethylrtuť a dimethylrtuť, souhrnně označované jako methylrtuť.

- Výpar těkavých forem z pevnin a oceánů do atmosféry (elementární rtuť a dimethylrtuť).
- Emise elementární formy a dalších forem rtuti ze zdrojů antropogenních (průmysl, zemědělství, spalování fosilních paliv) a přírodních (vulkanická činnost, eroze odkrytých ložisek atd.).
- Rychlý rozklad (fotolýza, dealkylace) dimethylrtuti na elementární rtuť probíhající v atmosféře. Dimethylrtuť uvolněná do atmosféry se ve formě srážek dostává do vodního a terestrického prostředí. Fotolýzou dimethylrtuti vzniká elementární rtuť.
- Pomalá oxidace elementární formy na rtuťnatý kationt probíhající v atmosféře.
- Vymytí  $\text{Hg}^{2+}$  kationtu z ovzduší atmosférickými srážkami (mokrý deponice).
- Suchá deponice jednotlivých forem rtuti na povrchu hydrosféry, pedosféry a biosféry (vegetační záchyt, záchyt v humusu) (Fitzgerald, Clarkson, 1991 in Kubecová, 2008).



**Obrázek č. 4:** Cyklus rtuti a jejích sloučenin v přírodním prostředí (Wilken a Hintelmann, 1990 in Janoušková, 2002)



Anorganické formy rtuti ( $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) jsou velmi špatně rozpustné ve vodě a rychle se vážou na částice sedimentů, kde se vyskytují jako  $\text{Hg}^0$  (převážně aerobní prostředí) nebo  $\text{HgS}$  (zejména anaerobní sediment) (Fitzgerald, Clarkson, 1991 in Janoušková, 2002).

Lze předpokládat, že s narůstajícím objemem vstupu rtuti do globálního ekosystému úměrně roste i absolutní množství methylrtuťnatého kationtu. Anorganické formy rtuti (zejména  $\text{Hg}^{2+}$  v  $\text{HgS}$ ), které byly dříve deponovány v ložiscích nerostných surovin, se uvolňují, jejich mobilita v ekosystému roste a mohou být proto methylovány (Kalač a Tříška, 1998).

### 3.5.3 Výskyt rtuti v atmosféře

Koncentrace celkové rtuti v atmosféře je  $2 \text{ ng.m}^{-3}$  na severní polokouli a na jižní polokouli je to přibližně polovina z této hodnoty. Hodnota v obydlených oblastech je obvykle vyšší ( $10 \text{ ng.m}^{-3}$ ) (Maršálek, 2006). Tuček (2006) uvádí, že obsah rtuti v atmosféře kolísá od několika  $\text{ng.m}^{-3}$  v nekontaminovaných oblastech do  $50 \text{ ng.m}^{-3}$  v městských oblastech. V oblastech s průmyslovými emisemi nebo při užití rtuťových fungicidů byly zjištěny obsahy rtuti v ovzduší řádově v  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . V atmosféře převažují výpary elementární rtuti, ale také se v ní vyskytuje určitý nezanedbatelný podíl methylrtuti. WHO uvádí následující zastoupení jednotlivých forem rtuti v atmosféře: 75 % elementární rtuť, 20 % methylrtuť a 5 % dvojmocné anorganické sloučeniny rtuti (Maršálek, 2006).

Podle Houserové (2006) je v atmosféře přes 95 % rtuti přítomno ve formě elementární (kovové) rtuti ( $\text{Hg}^0$ ), která v ní zůstává od 6 dnů až po 2 roky. Přibližně 5 % atmosférické rtuti je navázáno na částičky, které v atmosféře přetrvávají kratší dobu a ukládají se zpět na zemi v podobě mokrého nebo suchého spadu snadněji než volná rtuť. Mokrou depozicí se na zemi vrací přibližně 66 % atmosférické rtuti. Rtuť přítomná v atmosféře globálně cykluje obvykle na patřičné zemské polokouli, avšak může být vlivem cirkulace vzdušných mas deponována ve značné vzdálenosti od zdroje.

Nedávno byla publikována hypotéza, dokazující možnou souvislost mezi zeslabením ozónové vrstvy a přítomností par rtuti v troposféře. Bylo prokázáno, že atomární rtuť se v troposféře může oxidovat hydroxylovými radikály vznikajícími

z ozónu a vodních par za tvorby oxidu rtuťnatého, a to jak v podobě plynné, tak i aerosolu (Houserová et al., 2006a).

Dle nejnovějších údajů je z přirozených zdrojů ročně do atmosféry uvolňováno  $5207 \times 10^6$  g rtuti a z antropogenních zdrojů  $2909 \times 10^6$  g, což tedy odpovídá celkem  $8116 \times 10^6$  g rtuti. Hlavními antropogenními zdroji rtuti do atmosféry jsou spalování fosilních paliv ( $1422 \times 10^6$  g.rok<sup>-1</sup>), těžba zlata ( $400 \times 10^6$  g.rok<sup>-1</sup>), nakládání s odpady ( $187 \times 10^6$  g.rok<sup>-1</sup>), manufakturní výroba neželezných kovů ( $310 \times 10^6$  g.rok<sup>-1</sup>), výroba cementu ( $236 \times 10^6$  g.rok<sup>-1</sup>) a bodové průmyslové zdroje (Pirrone et al., 2009).

### 3.5.4 Výskyt rtuti v půdách

Vodní sedimenty i půda představují heterogenní polyfázový systém obsahující anorganickou i organickou hmotu, a to živou i neživou, v koloidním stavu i ve stavu drobných částic, vodu a různé plyny v proměnlivých proporcích. Mezi jednotlivými složkami se ustanovuje rovnováha. Hlavními minerálními složkami půd jsou písky, slity a jíly. Organická hmota tvoří v horním půdním horizontu cca 2-5 %. (Koplík et al., 1997).

Z fyzikálního hlediska je půda třífázový systém složený z tuhé (zvětralá hornina, rostliny, živočichové), kapalně (půdní roztok) a plynné fáze (půdní vzduch). Z chemického hlediska půda obsahuje anorganický podíl (prvky a sloučeniny) a organický podíl (huminové látky) (Štefanidesová, 2005).

Rtuť se v půdách vyskytuje ve formě elementární rtuti  $Hg^0$  (až 30 %, nerozpustná ve vodě, avšak velmi těkavá), ve formě anorganických sloučenin rtuťnatých  $Hg^{2+}$  s vysokou afinitou k organickým a anorganickým ligandům, se kterými je komplexována kovalentní vazbou a je též poutána adsorpčními místy na povrchu jílových minerálů, dále ve formě methylrtuti  $CH_3Hg$ , vznikající činností bakterií. Mikroorganismy v půdě jednak produkují methylrtuť a jednak redukují rtuťnaté sloučeniny na těkavou elementární rtuť. Na této činnosti se podílejí též kvasinky a některé houby. Při nízkém pH se rtuť sorbuje na humus, při vyšším na jílové minerály a oxidy Mn a Fe (Štefanidesová, 2005).

Největší ztráta rtuti z půdy je těkáním. V případě mikrobiální methylace rtuti v půdách mají methylované sloučeniny vyšší tenzi par a jsou těkavější. Z atmosféry mohou být transportovány zpět do půdy srážkami. Rtuť je přednostně vázána na

velké molekuly humusových sloučenin a humusové látky jsou zřejmě hlavním nosičem rtuti při jejím transportu z terestrických do vodních ekosystémů (Cibulka et al., 1991).

Pro odhad mobility těžkých kovů v životním prostředí je u půd a sedimentů důležité vyhodnocení jejich obsahu v kapalně fázi, tj. např. v půdním roztoku resp. určení jejich vyluhovatelnosti ze vzorku působením různých extrakčních činidel. Extrakční pokusy mohou simulovat vymývání toxických prvků z půd nebo sedimentu, ke kterému dochází v přírodním prostředí, přičemž mohou poskytnout informace o podílu prvků přístupného rostlinám absorpcí kořenovým systémem (Koplík et al., 1997).

Průměrné koncentrace celkové rtuti v nekontaminovaných půdách se uvádí přibližně  $0,02 - 0,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . V okolí velkých zdrojů rtuti bylo v půdách nalezeno až  $22 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Všeobecně se uvádí, že vyšší obsahy se vyskytují v půdách se zvýšeným obsahem humusu. Nejvyšší přípustné obsahy škodlivých látek v půdě jsou stanoveny vyhláškou MŽP č. 13/1994 Sb. Pro lehké půdy je maximální přípustná hodnota rtuti  $0,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  a pro ostatní půdy  $0,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Štefanidesová, 2005).

Koncentrace rtuti v kontaminovaných půdách mohou být podstatně vyšší (cca  $5,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Kontaminované půdy ostravského regionu obsahují až  $9,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  rtuti (Štefanidesová, 2005).

### 3.5.5 Výskyt rtuti v sedimentech

Přírodní sediment je komplexní směs různých fází, zvláště zbytků po zvětrávání a erozi hlavně jílových minerálů, aluminosilikátů, oxohydroxidů železa a manganu, sulfidů, uhličitánů a částic pocházejících z biologické a průmyslové aktivity, které byly transportované kapalnou fází. Vysrážení kovu z vodní fáze ve spojení se sedimentem je zřídka spojeno s tvorbou dobře definovaných těžko rozpustných komplexů, ale závisí na interakci rozpuštěných forem kovu s tuhým sedimentem, přičemž se jedná většinou o adsorpci a spolusrážení. Při určování forem kovu v sedimentu se jedná o identifikaci a kvantifikaci různých frakcí sedimentu, na které jsou těžké kovy navázané. Přítomnost prvků v půdě a sedimentu je přechodná, protože půda a sediment jsou jen jedním z článků biochemického cyklu prvků v ekosystému. Čas setrvání prvku v dané formě je různý, závisí na charakteru prvku,

na jeho fyzikálně-chemické formě, typu chemické vazby, mobility a na vnějších podmínkách (Štefanidesová et al., 2005).

Obsah rtuti v sedimentech dna je závislý na stupni zatížení dané lokality a na charakteru sedimentu. Vzorky sedimentu s vyšším obsahem bahna a organických součástí mají ve většině případů vyšší obsah rtuti ve srovnání se vzorky písčitého charakteru. Literární údaje o obsahu rtuti v sedimentech dna jsou nejednotné. Je to dáno různým způsobem odběru vzorků i způsobem vyjadřování výsledků. Někteří autoři udávají výsledky analýzy v přepočtu na 1 kg čerstvé hmotnosti vzorku, jiní na 1 kg sušiny, další na 1 kg organické hmoty sedimentu (Cibulka et al., 1991).

Na rozdíl od obsahů celkové rtuti ve vodách zatížených pouze pozadřovou kontaminací pohybující se v desetinách až desítkách  $\text{ng.l}^{-1}$ , v sedimentech jsou obsahy celkové rtuti nejčastěji v desítkách až stovkách  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ . V průmyslových oblastech mohou obsahy celkové rtuti v sedimentech dosahovat jednotek miligramů, v blízkosti dolů na těžbu barevných kovů a rtuti pak až  $\text{g.kg}^{-1}$  (Houserová et al., 2006a).

Obsah toxických prvků (např. rtuti) v sedimentech vodních toků a nádrží odráží celkovou kontaminaci dané lokality lépe, než okamžitá koncentrace těchto prvků (rtuti) ve vodě. (Koplík et al., 1997).

Díky značné reaktivitě některých forem sloučenin kovů, mají stopové prvky tendenci k akumulaci a mohou pak v environmentálním prostředí setrvat ještě dlouho poté, co jejich primární zdroj byl odstraněn. V důsledku toho jsou sedimenty nejen významnými nositeli, ale také potenciálními zdroji kontaminací v akvatických ekosystémech. Sedimenty jsou tvořeny depozicemi jemných částic s jejich asociovanými kontaminanty. Každá vrstva „pohřbeného“ sedimentu pak představuje záznam o environmentálních podmínkách odrážejících kvalitu vody a záznam o možných vlivech antropogenních kontaminací za určité období. Sedimenty představují tedy jeden z nejvýznamnějších nástrojů k posouzení úrovně kontaminace konkrétních akvatických ekosystémů. Díky hloubkovým profilům sedimentů jsou stále zachovány historické záznamy o kontaminacích v čase. Tyto historické záznamy poskytly například cenné informace o kontaminacích horního toku řeky Tisy. Díky každoročním ničivým povodním z důvodu odtávání velkého množství sněhu se koryto řeky rozlévá do okolí a po krátkou dobu zprůtočňuje velké množství jinak slepých ramen. V těchto slepých ramenech je pak sledování průběhu kontaminací považováno za nejsprávnější a nejspolehlivější. Postupně se tedy

vytvořily sedimentové vrstvy obsahující komplexní geochemické informace o změnách nejen chemických, ale i hydrologických podmínek na řece v okamžiku depozice (Nguyen et al., 2009).

### 3.5.6 Výskyt rtuti ve vodách

Pokud jde o formy dvojmocné anorganické rtuti ve vodách, převažují ve slabě kyselém prostředí velmi stabilní chlorokomplexy ( $[\text{HgCl}]^+$ , nedisociovaný  $[\text{HgCl}_2]$  a  $[\text{HgCl}_3]^-$ ) a to již při nízkých analytických koncentracích chloridových iontů. V mořské vodě je dokonce hlavní anorganickou formou  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ . Ionty  $\text{Hg}^{2+}$  však již při  $\text{pH} = 2 - 6$  hydrolyzují na  $[\text{HgOH}]^+$  a  $[\text{Hg}(\text{OH})_2]$ . V alkalickém prostředí je dominantní formou  $[\text{Hg}(\text{OH})_2]$ , v neutrálních vodách se střední salinitou pak  $[\text{HgOHCl}]$ . Sulfid rtuťnatý a sloučeniny jednomocné rtuti, které mohou vznikat za redukčních podmínek, jsou málo rozpustné ve vodě, takže je lze čekat spíše ve vodních sedimentech. Tyto sloučeniny vznikají methylovací účinkem vodních mikroorganismů. Hlavními organickými formami rtuti ve vodách jsou  $\text{CH}_3\text{HgOH}$  ve sladkých vodách a  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  v mořské vodě (Pitter, 2009; Koplík et al., 1993).

Koncentrace rtuti v nekontaminovaných povrchových vodách se pohybuje v rozmezí setin až desetin  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , v zatížených lokalitách v desetinách až jednotkách  $\mu\text{g.l}^{-1}$  (Cibulka et al., 1991). Nejvyšší mezní hodnota rtuti v ČR v pitné vodě je  $1 \mu\text{g.l}^{-1}$  (Bencko et al., 1995).

Přirozený obsah celkové rtuti v otevřeném oceánu je  $0,5 - 3 \text{ ng.l}^{-1}$  a v pobřežních vodách  $2 - 15 \text{ ng.l}^{-1}$ , v řekách a jezerech je  $1 - 3 \text{ ng.l}^{-1}$ . Speciace rtuti ve vodách závisí na typu vodního ekosystému, v oceánech převažuje  $\text{Hg}^{2+}$  ve formě chloridu. Také koncentrace methylrtuti závisí na typu vodního ekosystému, nicméně ve sladkovodních ekosystémech se pohybuje v rozmezí 1 – 6 % (Maršálek, 2006).

Absolutní množství rtuti (a jiných kovů) ve vodách ale není spolehlivým ukazatelem toxicity pro vodní flóru a faunu. Toxicita kovů je ovlivňována obsahem vápníku a hořčíku ve vodě (tzv. hodnotou tvrdosti), s vyšším obsahem hořčíku a vápníku toxicita klesá. Dále je zde vliv hydrogenuhlíčanů, které vytvářejí s kovy karbonátokomplexy s různou toxicitou. Rovněž obsah organických látek má významnou roli, buď s kovy vytvářejí inaktivní sloučeniny, nebo naopak uvolňují kovy ze sedimentů (Machálek, 2003).

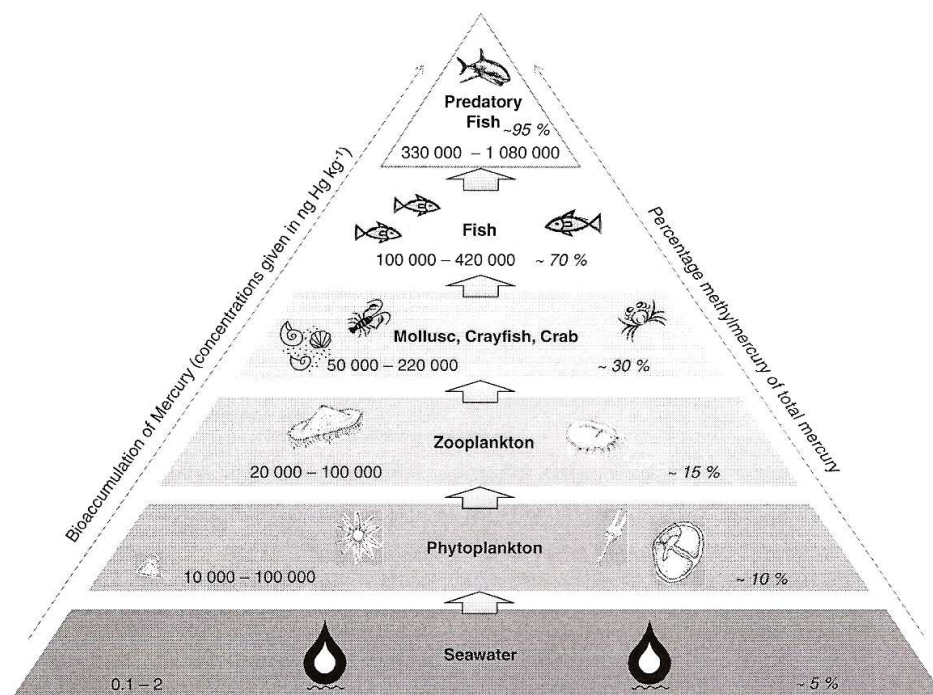
### 3.5.7 Výskyt rtuti v biotě

#### 3.5.7.1 Bioakumulace methylrtuti ve vodních ekosystémech a v tkáních vodních organismů

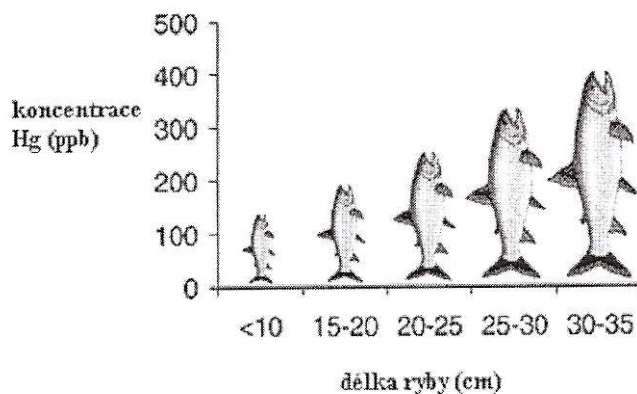
Biogeochemii rtuti byla v posledních desetiletích věnována značná pozornost, kvůli extrémní toxicitě methylrtuti (MeHg) a kvůli její schopnosti bioakumulace a biomagnifikace (Maggi et al., 2009). Bioakumulace a biomagnifikace v sobě zahrnují proces hromadění v živých organismech, během kterého živé organismy mohou zachytávat a koncentrovat chemické látky buď přímo z okolního prostředí, ve kterém žijí, nebo nepřímo z jejich potravy (Tuhovčáková, 2008). Rtuť je jediný kov, který je schopen bioakumulace do všech úrovní potravního řetězce (Maggi et al., 2009). Akumulační (koncentrační) koeficient u rtuti je jedním z nejvyšších. U některých organismů dosahuje až  $10^5 - 10^6$  (Pitter, 1999). Z tohoto důvodu kontaminace ryb rtuť způsobovala značné obavy o lidské zdraví. MeHg se bioakumuluje a biomagnifikuje v potravním řetězci od nejnižších trofických úrovních výše, tedy od bakterií, přes plankton, bezobratlé, herbivorní a piscivorní ryby až k piscivorním ptákům a člověku (Maggi et al., 2009). Piscivorní ptáci a savci jsou predátoři vyskytující se na vrcholu potravní pyramidy (Houserová et al., 2006a). Každý krok má za následek zvýšení koncentrace MeHg, která tak může být na konci trofické úrovně mnohonásobně vyšší než její původní koncentrace ve vodě (Maggi et al., 2009). Tato akumulační schopnost závisí na lipofilitě molekuly. Zdá se však, že lipofilita není jediným faktorem ovlivňujícím akumulaci, protože anorganické komplexy rtuti (např.  $[\text{HgCl}_2]$ ) nepodléhají na rozdíl od methylrtuti výrazně akumulaci v rybách. Bylo prokázáno, že dalším faktorem je reaktivita sloučenin rtuti s vnitrobuněčnými ligandy. Methylrtuť je z toxikologického hlediska pro teplokrevné živočichy nejnebezpečnější (Pitter, 1999). MeHg blokuje vazebná místa enzymů a narušuje syntézu proteinů a začlenění thymidinu do DNA (Maggi et al., 2009).

Bioakumulaci methylrtuti ve vodních ekosystémech ovlivňuje celá řada faktorů jako pH vody, teplota vody, množství rozpuštěné organické matrice, struktura potravního řetězce, druh sedimentu a jeho eroze. Vztahy mezi těmito jednotlivými faktory nejsou dostatečně známy a často jsou místně specifické. Díky tomu mohou mít dvě jezera, která mají stejné chemické, fyzikální a biologické charakteristiky, rozdílné koncentrace methylrtuti ve vodě, tkáních ryb a dalších vodních organismech (Maršálek, 2006).

Bioakumulace ve tkáních vodních organismů je závislá na jejich trofické úrovni potravní pyramidy (viz obr. 5). Například bezobratlé organismy obsahují pouze kolem 50 % celkové rtuti ve formě methylrtuti, ryby asi 60 % celkového obsahu rtuti, ale piscivorní ptáci mají ve tkáních až 95 % z celkového obsahu rtuti ve formě MeHg (Tuhovčáková, 2008). Ve tkáních bezobratlých organismů žijících v sedimentech (zoobentos) se nachází obvykle vyšší obsahy rtuti než u bezobratlých organismů žijících ve vodním sloupci. Toto pozorování je v souladu s vyšší koncentrací rtuti obsažené v jejich potravě (Houserová et al, 2006a). U ryb dravých jako mečoun, žralok (pozn. paryba) či tuňák, najdeme v porovnání s druhy nedravými vyšší obsah rtuti (Tuhovčáková et al., 2008). Např. ve tkáni jelce tlouště vyloveného v několika lokalitách v České republice methylovaná forma rtuti byla zastoupena v průměru více než 80 procenty (Kružíková, 2008). Bioakumulaci MeHg v tkáních ryb také podporuje fakt, že ryby přednostně vylučují anorganickou rtuť, jelikož má kratší biologický poločas vyloučení než rtuť organická. Obsah methylrtuti koreluje s věkem a tedy i velikostí (viz obr. č. 6) (platí čím větší ryba tím vyšší koncentrace rtuti) a v některých případech i s pohlavím (Maršálek, 2006). Obsah methylrtuti je také závislý na ročním období. V létě je akumulace MeHg vyšší, jelikož ryby v létě přijímají více potravy. Dalšími parametry ovlivňujícími bioakumulaci MeHg jsou pH, obsah DOC (rozpuštěné organické látky), tvrdost vody či obsah kyslíku. Bioakumulace methylrtuti vzrůstá s klesající hodnotou pH a s rostoucím obsahem DOC a naopak klesá s rostoucí tvrdostí vody či obsahem kyslíku. Obsah methylrtuti je také rozdílný v jednotlivých tkáních. Ve většině případů bývá menší zastoupení MeHg v játrech ve srovnání s ostatními orgány kvůli v játrech probíhající demethylaci (Houserová et al., 2006a). V zatížených lokalitách se výrazně mění poměr MeHg/T-Hg a obsah rtuti bývá zpravidla vyšší v játrech a ledvinách ve srovnání se svalovinou a gonádami (Maršálek, 2006).



**Obrázek č. 5:** Bioakumulace rtuti v potravním řetězci mořského ekosystému (Leopold et al., 2009)



**Obrázek č. 6:** Závislost koncentrace rtuti na délce ryb (Palenzuela et al., 2004 in Tuhovčáková, 2008)

### 3.5.7.2 Methylace anorganické rtuti za vzniku methylrtuti

V procesu methylace může být  $\text{Hg}^{2+}$  methylována některými organismy (např. anaerobními bakteriemi rodu *Methanobacterium*) v určitém prostředí (především v sedimentech) na monomethylrtuť a dimethylrtuť. Tyto formy jsou mírně rozpustné a dostávají se tak do vodního sloupce. Při vyšším pH se tvoří více kapalné a těkavé dimethylrtuti, která se snadno dostává do atmosféry. V neutrálních, nebo mírně kyselých podmínkách převažuje monomethylrtuť, která zůstává



v nízkých koncentracích ve vodě. Díky relativně lipofilní povaze monomethylrtuti dochází k jejímu rozdělování do bioty a k jejímu zakoncentrování v potravním řetězci (Kalač a Tříška, 1998). Methylace je velmi důležitý proces, jelikož usnadňuje přeměnu mezi jednotlivými rtuťnatými sloučeninami. Odehrává se jak v sedimentu, tak v mořské a sladké vodě (Tuhovčáková, 2008). Za nejvýznamnější místa methylace jsou považovány povrchové sedimenty a zamokřené půdy. Brito a Guimarães (1999) shledali ještě vyšší methylační potenciál v rhizosféře plovoucích akvatických makrofyt než v sedimentové vrstvě na různých místech v Brazílii.

Biochemické procesy vedoucí k methylaci anorganické rtuti ve vodních ekosystémech jsou značně komplikované. Proces methylace se odehrává biotickou (mikroorganismy v sedimentech, ale i v trávicím ústrojí ryb) a nebo abiotickou cestou a může probíhat jak v prostředí aerobním, tak anaerobním. Methylace je výrazně ovlivňována fyzikálně-chemickými parametry vodního ekosystému jako jsou pH, teplota, přítomnost světla a redoxní potenciál (Maršálek, 2006) salinita (Canário et al., 2007), množství rozpuštěného organického uhlíku (DOC), v případě aerobní methylace také hraje roli koncentrace kyslíku (Houserová, 2005). V kyselém prostředí je methylace výrazně urychlena. Také vzrůstající teplota výrazně urychluje proces methylace (Maršálek, 2006). Významnou a poměrně komplexní úlohu při methylaci rtuti hraje množství a charakter DOC. Methylace  $\text{Hg}^{2+}$  může být snižována vzrůstající koncentrací DOC, protože dochází k rychlé sorpci  $\text{Hg}^{2+}$  na organické částice a  $\text{Hg}^{2+}$  již nejsou přístupné mikrobiální methylaci. Mikrobiální methylace probíhá optimálně při  $\text{pH} = 4,7$  (Houserová, 2005). Rozhodující roli pro rychlost a rozsah methylace ve vodách a sedimentech má také typ sloučeniny  $\text{Hg}^{2+}$  (acetát je methylován snadněji než chlorid rtuti), druh methylačního činidla a chemické složení sedimentu (Uria a Sanz-Medel, 1998). Kromě fyzikálně-chemických parametrů jsou významné i další faktory jako dostupnost anorganické rtuti a mikrobiální populace (Canário et al., 2007).

Na biologickém vzniku se podílejí především anaerobní bakterie sedimentů např. rodu *Methanobacterium*. Také bakterie schopné redukovat sulfát hrají v sedimentech důležitou úlohu při methylaci rtuti. Nejrychleji dochází k methylaci rtuti v povrchových vrstvách sedimentu, které jsou v kontaktu s vodou, rychlost methylace klesá směrem do hloubky. To odpovídá poklesu mikrobiální aktivity s hloubkou sedimentu a je to ve shodě se zjištěním, že k methylaci dochází pouze v místech s vysokou mikrobiální aktivitou (Maršálek, 2006). Míra methylace je

obvykle nejvyšší v horní 2cm vrstvě sedimentu, kde je mikrobiologická aktivita největší (Maggi et al., 2009). Mícháním sedimentu (např. při ústí řek) se výrazně prohlubuje vrstva sedimentu, ve které probíhá methylace (ze 3 – 5 cm až na 15 cm) (Houserová et al., 2005).

- Biotická methylace:

Biotická methylace zahrnuje zejména neenzymatickou methylaci  $\text{Hg}^{2+}$  iontů methylkobalaminovými sloučeninami produkovanými bakteriemi (např. z rodů *Bifidobacterium*, *Chromobacterium*, *Enterobacter*, *Escherichia*, *Methanobacterium*, *Pseudomonas*) (Houserová, 2005), ale i enzymatickou methylaci (Maršálek, 2006).

- Abiotická methylace:

Vedle biotické methylace hraje důležitou roli i abiotická methylace probíhající zejména v přítomnosti huminových látek. Abiotická methylace představuje cca 1/10 z biotické methylace (Maršálek, 2006). Rtuťnaté ionty jsou na methylrtuť přeměňovány methylderiváty olova nebo cínu (Houserová, 2005).

### **3.6 Stanovení rtuti ve vzorcích půd a sedimentů**

#### **3.6.1 Faktory ovlivňující stabilitu chemických forem rtuti**

Stabilita chemických specií v environmentálních vzorcích je během skladování vzorků kritickým faktorem kvůli vzájemným přeměnám a degradačním procesům jednotlivých specií. Uchování a stabilizace chemických specií v časovém úseku mezi odběrem vzorků a analýzou je obtížný úkol, který se stal a pořád stává předmětem mnoha vědeckých studií. Stabilita specií ve vzorcích je tedy důležitým kritériem, protože environmentální vzorky nejsou obvykle analyzovány ihned po odběru a dlouhodobé skladování s sebou může nést podstatné změny v zastoupení chemických specií (Ariza et al., 2000). Stabilita specií je předpokladem pro získání správných analytických dat v procesu speciální analýzy obsahující validované informace o charakteru specií přítomných v původním vzorku (Yu a Yan, 2003).

Stabilita chemických specií ve vzorku je ovlivněna řadou fyzikálních a chemických faktorů, především koncentrací specií rtuti (obsah ztrát rtuti je podstatně vyšší u roztoků o nižších koncentracích rtuti než u roztoků o vyšších koncentracích rtuti), složením matrice (přirozené huminové kyseliny a fulvokyseliny mohou methylovat anorganickou rtuť přes široké rozmezí teplot a pH (Bloom et al., (1997)), iontovou silou, obalovým materiálem, pH (snížení pH stabilizuje  $\text{Hg}^{2+}$ ), světlem (na světle může docházet k rozkladu komplexů methylrtuti UV zářením, vzorky jsou uchovávány ve tmě a v suchu), gamma zářením (současné experimenty ukazují, že gamma záření je vhodné pro stabilizaci methylrtuti ve vzorcích sedimentů, používá se také pro zajištění stability methylrtuti v referenčních materiálech sedimentů) a teplotou (Yu a Yan, 2003).

Biologické vzorky a sedimenty se většinou zakonzervovávají lyofilizací, nebo zmražením v místě odběru (Houserová et al., 2006a). Uria a Sanz-Medel (1998) uvádějí, že je vhodné okamžité zmrazení vzorků sedimentů po odběru za účelem omezení mikrobiologické aktivity. Pochyby o možných změnách specií, ke kterým by mohlo dojít při rozmrazování nebo sušení vzorku na vzduchu před vlastní analýzou vzorku se týkají především hloubkových sedimentů původně obklopených redukčním prostředím. Zmražený vzorek je třeba před přípravou k analýze rozmrazit a homogenizovat (Houserová et al., 2006a).

Stabilita specií rtuti je silně ovlivňována obalovým materiálem vzorkovnic. Výběr obalu je dán jeho povrchovými vlastnostmi a přítomností povrchových nečistot. K největším ztrátám dochází v PE obalech. Ačkoliv jsou PE obaly často používány k odběru a skladování vzorků vody, jejich používání se ukazuje jako nevhodné kvůli poměrně rychlé degradaci specií organické Hg a z důvodu konverzí specií rtuti. Aktivní místa na vnitřním povrchu PE lahví (takové jako uhlovodíkové radikály a karboxylové skupiny) a přísady (aminové, thiolové, sulfidové nebo fenolické skupiny) mohou způsobit ztráty rtuti adsorpcí na povrch obalového materiálu a redukcí. Také skladování v PVC lahvích a PP obalech bylo shledáno jako neuspokojivé. Nejvhodnějšími obaly se zdají být PTFE a Pyrexové sklo. Nejlépe vyhovující povrchové vlastnosti byly shledány u PTFE obalů. Často jsou doporučovány ke skladování PET lahve pro jejich cenu, recyklovatelnost a nerozbitnost (Yu a Yan, 2003).

Ke ztrátám rtuti nedochází jen adsorpcí na stěnu obalového materiálu, ale také díky těkavosti sloučenin rtuti a díky konverzím specií. Při procesech konverze

se často vytváří těkavé sloučeniny rtuti, nebo nedetekovatelné sloučeniny rtuti ve formě vysoce stabilních chemických komplexů (Yu a Yan, 2003).

Stabilitu kapalných vzorků lze také podpořit konzervačními činidly. Výrobce jednoúčelového atomového absorpčního spektrometru AMA-254 doporučuje 3 možné způsoby konzervace (pro 1 litr roztoku):

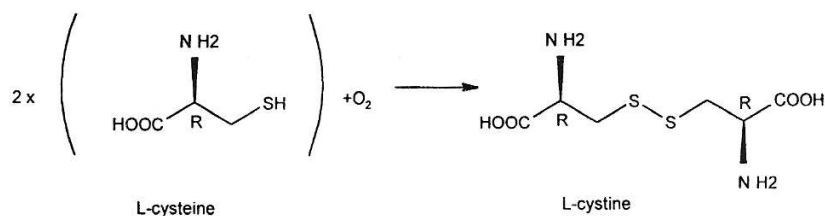
- kyselina dusičná (5 ml)
- směs kyseliny dusičné s kyselinou chlorovodíkovou (5 + 5 ml)
- roztok dichromanu draselného v kyselině dusičné a chlorovodíkové (5 ml 1% dichromanu + 5 + 5 ml).

Nejuspokojivějších výsledků podle Štefanidesové et al. (2002) je dosaženo po uplynutí jednoho týdne při konzervaci roztokem 1% dichromanu draselného v kyselině dusičné a chlorovodíkové. Stabilita roztoků o koncentraci vyšší než  $1 \text{ mg.l}^{-1}$  by měla být konzervací prodloužena až na 1 měsíc (Štefanidesová et al., 2002). Tato konzervační činidla nelze použít pro roztoky určené ke stanovení chemických forem rtuti. MeHg je nejčastěji konzervována methanolem, nebo směsí HCl a NaCl (Yu a Yan, 2003).

Velký problém ve všech krocích analýzy specií rtuti představuje tvorba artefaktů methylrtuti. Zatímco u většiny biologických vzorků je v průběhu skladování minimální nebezpečí přeměny methylrtuti na anorganickou rtuť, u vzorků sedimentů při skladování za laboratorních podmínek byla pozorována methylace anorganické rtuti až z 50 % (Houserová et al., 2006a). Tvorba artefaktů methylrtuti představuje velký problém u sedimentů zvláště při použití destilace. Přírodní sedimenty často obsahují velmi nízké obsahy MeHg (0,1 – 1,5 %) z celkové T-Hg, takže i když dochází k umělé methylaci v malém měřítku (0,02 – 0,03 % z anorganické Hg), následkem toho může dojít k 30 – 80% nadhodnocení koncentrace MeHg v sedimentu. Umělá methylace byla pozorována i během alkalického rozkladu a superkritické fluidní extrakce (SFE). K tvorbě artefaktů dochází také v derivatizačním kroku, kde je způsobována přítomností malých nečistot v podobě methylových skupin obsažených v derivatizačních činidlech, a během separace díky silanizačním činidlům používaných k přípravě GC kolony (Leermakers et al., 2005).

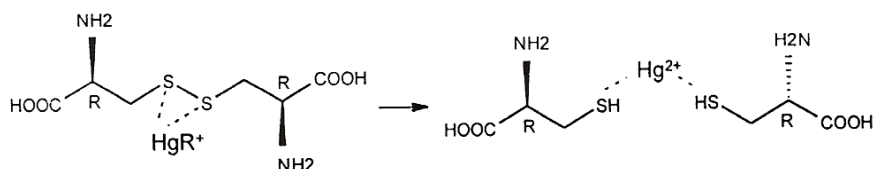
Opačný problém k tvorbě artefaktů představuje degradace organických specií rtuti. Na degradaci specií mají vliv zejména 2 faktory – světlo a přítomnost cysteinu ve vodné fázi. Role cysteinu je diskutována mnoha autory a je prováděna

nejednotností. Suda et al. (1993) in Gaona a Valiente (2003) uvedli, že přítomnost derivátu cysteinu (*N*-acetyl-L-cysteinu) podporuje stabilitu specií rtuti. Na druhou stranu Gaona a Valiente (2003) publikovali, že cystein může snadno podléhat v neutrálních a bazických médiích v přítomnosti rozpuštěného kyslíku dimerizaci na cystin (viz obr. 7).



**Obrázek č. 7:** Dimerizace L-cysteinu na L-cystin (Gaona a Valiente, 2003)

Komplex disulfidické sloučeniny s MeHg a PhHg hraje důležitou roli. Navržená rovnice by mohla vysvětlit nejednoznačnou roli cysteinu v systému organické specie Hg / cystein, který může stabilizovat sloučeniny rtuti za vzniku komplexu a který může působit jako iniciátor pro degradaci specií organické Hg, když je zároveň sám degradován na cystin (viz obr. 8) (Gaona a Valiente, 2003).



**Obrázek č. 8:** Degradace specií organických sloučenin rtuti (Gaona a Valiente, 2003)

### 3.6.2 Stanovení chemických specií rtuti

#### 3.6.2.1 Definice a zavedení pojmu speciální analýza

Poznatky toxikologů a fyziologů o různé míře toxických účinků a o kvalitativně rozdílných vlivech jednotlivých sloučenin těžkých kovů včetně rtuti na živé organismy vedly k požadavkům na analytické rozlišení (speciaci) různých forem vazby prvků ve vzorcích životního prostředí a v biologických materiálech (Koplík et al., 1997).

Již v 60. letech 20. století Westöö (1966; 1967) vyvinul první postupy pro stanovení vysoce toxické methylrtuti ve vzorcích ryb, vajec, masa a jater plynovou chromatografií. Jiný způsob diferenciací organických a anorganických forem rtuti byl založen na selektivní redukci sloučenin rtuti atomovou absorpční spektrometrií technikou studených par (Magos, 1971 in Koplík et al., 1997). Tyto postupy lze tedy považovat za první metody speciace stopových množství tohoto toxického kovu.

Termín speciace se začal v analytické chemii používat na konci 70. let (Štefanidesová a Trefilová, 2006). V analytické literatuře se pak velmi rozšířil na přelomu 70. a 80. let (Koplík et al., 1997).

V současné době se setkáváme s použitím termínu speciace ve dvou významech. Většinou označuje postup, jehož cílem je rozlišení a stanovení jednotlivých forem prvku ve sledovaném materiálu (Štefanidesová a Trefilová, 2006, Koplík et al., 1997). V tomto případě je slovo speciace synonymní s jednoznačnějším výrazem „speciační analýza“. Florence (1986 in Koplík et al., 1997) definuje speciační analýzu jako stanovení koncentrací jednotlivých fyzikálně-chemických forem prvku, jejichž součet tvoří celkovou koncentraci prvku ve vzorku. Další význam slova speciace může také znamenat formu, ve které se prvek ve vzorku vyskytuje, tedy fyzikálně-chemický stav prvku (Štefanidesová a Trefilová, 2006; Koplík et al., 1997).

Jednotlivé rozlišované formy sledovaného prvku mohou být *různá chemická individua* (např. ionty v různých oxidačních stupních, komplexní sloučeniny, organokovové a organoprkové sloučeniny), případně mohou být *definovány vazbou na jednotlivé fáze vzorku, subsystemy, skupiny sloučenin* (např. bílkoviny, polysacharidy), nebo *na biologické struktury* (Koplík et al., 1997).

Často se jednotlivé formy odlišují a definují na základě rozdílných fyzikálně-chemických vlastností (rozpuštěnost, extrahovatelnost různými rozpouštědly, afinita k chemicky modifikovaným fázím, různá reaktivita těchto forem se selektivními činidly apod.) Jako další možnost Koplík et al. (1997) uvádí funkční definice, např. podíl prvku využitelný rostlinami, podíl prvku obsaženého v potravíně, který může být resorbován v gastrointestinálním traktu apod.

Speciační analýzu sledovaného prvku lze tedy vymezit jako diferenciací jednotlivých fyzikálně-chemických forem prvku, jejich izolaci, detekci, kvantifikaci, charakterizaci a případně identifikaci vazebných partnerů prvku (ligandů). V širším slova smyslu může jít i o určení fázové, nadmolekulární a molekulární distribuce

prvku. Speciační analýza prvku nám tedy určí, v jaké formě (jakých formách) je prvek ve vzorku přítomen (Štefanidesová a Trefilová, 2006; Koplík et al., 1997).

V posledních desetiletích, kdy došlo k velkému rozvoji v oblasti speciační analýzy minerálních látek, je možné pozorovat v odborných publikacích nepřesnosti a nejednotnost používané terminologie. Tento neuspokojivý stav se pokusila v roce 2000 napravit Mezinárodní unie pro čistou a užitnou chemii (IUPAC). Jejím cílem bylo vytvořit dokument se srozumitelnou a jednoznačnou definicí speciační terminologie. Podle mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii je význam speciačních termínů (chemické specie, speciace prvků, speciační analýza, frakcionace) následující (in Borková, 2007):

- „*Chemickými speciemí*“ jsou myšleny specifické formy prvku definované jeho izotopovým složením, elektronovým nebo oxidačním stavem a/nebo jejich komplexní nebo molekulární strukturou.
- „*Speciace prvků*“ nebo pouze „*speciace*“ je distribuce prvků v systému mezi jejich definované chemické formy (specie).
- „*Speciační analýza*“ je analytická aktivita, která vede k identifikaci a / nebo měření kvantity jedné nebo více individuálních chemických specií ve vzorku.
- „*Frakcionací*“ je označován proces třídění analytů nebo skupin analytů z daného vzorku podle fyzikálních (např. velikost, rozpustnost) nebo chemických (např. způsob vazby, reaktivita) vlastností a principů.

Rychlovský (2008) pak uvádí, že speciační analýza je analytická činnost, která vede ke stanovení zastoupení jednotlivých specií prvku ve vzorku. Zahrnuje celý analytický proces od vzorkování, přes kvantifikaci až k zabezpečení jakosti analytických metod. Analytické postupy, které nevedou k úplné identifikaci chemické specie, ale charakterizují pouze skupiny specií, jsou označovány jako frakcionace.

### 3.6.2.2 Metody frakcionační analýzy

Existuje více typů extrakčních metod. Sekvenční, paralelní a simultánní extrakce reprezentují frakcionační přístupy, které nevedou k úplné identifikaci chemické specie (formy), ale charakterizují pouze skupiny specií.

### Sekvenční extrakce

Potvrzení existence různých vazebných forem prvků v sedimentech a půdách vedlo k vývoji sekvenčních extrakčních postupů, jejichž cílem je určení distribuce prvků mezi jednotlivými fázemi vzorků sedimentů a půd. Při frakcionaci realizované sekvenční extrakcí dochází k postupnému vymývání jednotlivých tuhých fází ze sedimentu nebo půdy a spolu s nimi k vymývání kovů asociovaných na tyto fáze. Extrakce je tedy vhodným způsobem určení fází sedimentu (půdy), i tehdy když jednokrokové extrakční postupy nejsou specifické. Výluh obvykle obsahuje skupinu specií prvků s podobnými fyzikálními a chemickými vlastnostmi (Vojteková a Krakovská, 2006).

Nejčastěji používaným postupem je sekvenční extrakce půd a sedimentů podle Tessiera (Koplík et al., 1997) (viz Tabulka č. 3). Postupná extrakce analyzovaného vzorku různými extrakčními činidly umožňuje rozlišení pěti základních frakcí (Štefanidesová a Trefilová, 2003):

1. Iontově vyměnitelná frakce charakterizuje podíl stopových prvků adsorbovaných na povrchu anorganických solí, vyměnitelných z povrchu půdních koloidů změnou koncentrace univalentního iontu.
2. Frakce vázaná na uhličitany charakterizuje podíl stopových prvků vázaných v karbonátech, k uvolnění dochází změnou acidobazických podmínek prostředí.
3. Frakce vázaná na oxidy Fe a Mn charakterizuje podíl prvků vázaných na oxidy Fe a Mn, které jsou termodynamicky nestabilní a uvolňují stopové prvky do roztoku změnou oxidačně-redukčního potenciálu.
4. Frakce vázaná na organické látky a sulfidy charakterizuje podíl prvků vázaných v organické hmotě a v sulfidech, prvky se uvolňují důsledkem degradace organických látek a rozkladem sulfidů změnou fyzikálně-chemických vlastností.
5. Zbytková frakce, podíl vázaný v silikátové matici na primární a sekundární minerály, v přírodě se prvky z této frakce do vodného prostředí neuvolňují.

Kromě Tessierova postupu existuje i řada jiných procedur, které rozlišují přibližně stejné kategorie vazeb kovů v půdách a sedimentech. Některé z nich umožňují podrobnější rozlišení, např. vazby na amorfní a krystalické oxidy železa



(viz Tabulka č. 3), na oxidy manganu, vazby na rozpustné a nerozpustné organické látky (Koplík et al., 1997).

Nevýhodou tohoto extrakčního postupu je velká pracnost a značná časová náročnost. Výsledky série sekvenčních extrakcí jsou k dispozici až téměř po jednom týdnu (Štefanidesová a Trefilová, 2003).

**Tabulka č. 3:** Příklady nejpoužívanějších sekvenčních extrakčních postupů (převzato a upraveno podle Vojtekové a Krakovské, 2006)

Frakce	Tessierův postup	Salomonso-Förstnerův postup	
	Extrakční činidlo		
<b>Iontově vyměnitelná frakce</b>	1M MgCl <sub>2</sub>	1M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	
<b>Frakce vázaná na uhličitany</b>	1M CH <sub>3</sub> COONa + CH <sub>3</sub> COOH; pH = 5	1M CH <sub>3</sub> COONa + CH <sub>3</sub> COOH; pH = 5	
<b>Frakce vázaná na oxidy Fe a Mn</b>	0,04M NH <sub>2</sub> OH . HCl + 25% CH <sub>3</sub> COOH	<i>Amorfni oxidy Mn a Fe</i>	0,1M NH <sub>2</sub> OH . HCl + 0,01M HNO <sub>3</sub>
		<i>Krystalické oxidy Mn a Fe</i>	0,2M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; pH = 3
<b>Frakce vázaná na organické látky a sulfidy</b>	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub> ; pH = 2; 3,2M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> + 20% HNO <sub>3</sub>	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub> ; pH = 2; 3,2M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> + 20% HNO <sub>3</sub>	
<b>Zbytková frakce</b>	Koncentrovaná HF + HClO <sub>4</sub>	HF + HClO <sub>4</sub> (5:1)	

### Simultánní extrakce

Zajímavým provedením speciační analýzy je simultánní analýza. Jednotlivé frakce (1 až 5) jsou extrahovány současně vhodnou kombinací extrakčních činidel.

Výsledky sekvenční speciační analýzy jsou často konfrontovány s upraveným postupem simultánní extrakce. Pro vyšší koncentrace analytu jsou výsledky obou metod srovnatelné a pro menší počet vzorků je simultánní extrakce proveditelná v jednom dni. U nízkých až stopových koncentrací se vyskytují vyšší difference mezi oběma metodami, které jsou způsobeny většími chybami jednotlivých stanovení (Štefanidesová a Trefilová, 2003).

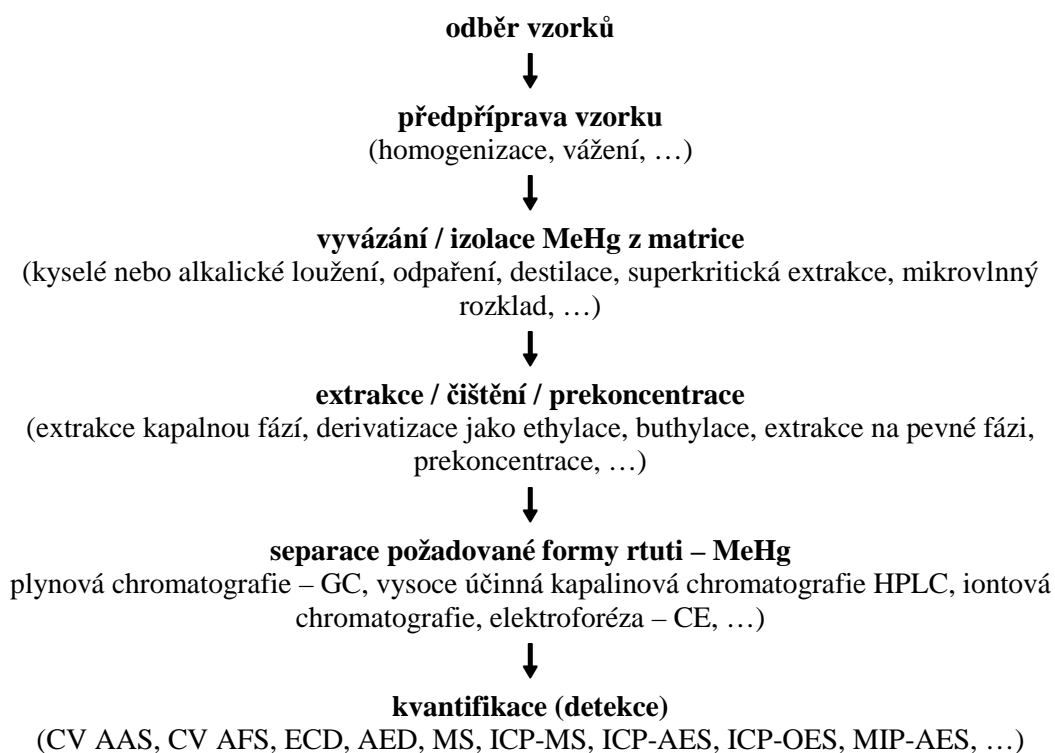
### Paralelní extrakce

Méně často je používána paralelní extrakce těžkých kovů. U tohoto postupu jsou sledovány rozdíly vyloužených koncentrací získané extrakčními činidly podobných vlastností a porovnávány výsledky následných extrakcí (Štefanidesová a Trefilová, 2003).

1. Vyměnitelná forma se např. extrahuje chloridem vápenatým, hořečnatým, barnatým a nebo dusičnanem draselným.
2. Karbonátová forma může být extrahována např. kyselinou octovou, octanem amonným nebo octanem hořečnatým.
3. Oxidická forma může být extrahována např. kyselinou šťavelovou, chelatonem, hydroxylaminem nebo močovinou.
4. Organickou formu lze extrahovat např. difosforečnanem draselným nebo sodným, peroxidem vodíku, octanem amonným s kyselinou dusičnou a nebo peroxidem vodíku s hydroxidem amonným.
5. K extrakci zbytkové formy (celkový obsah) může být použita kyselina fluorovodíková, kyselina dusičná, kyselina dusičná s kyselinou chloristou, kyselina dusičná s kyselinou fluorovodíkovou a chloristou a nebo kyselina fluorovodíková s kyselinou chloristou (Štefanidesová a Trefilová, 2003).

### 3.6.2.3 Základní kroky speciální analýzy rtuti

Metody stanovení MeHg spadají do oblasti tzv. speciálních analýz, které se zabývají stanovením jednotlivých forem daných prvků. Speciální analýza ve srovnání se stanovením celkových obsahů kovů s sebou nese zvýšené nároky na přípravu, na samotnou analýzu a na sestavě analytické instrumentace. Speciální analýza zahrnuje několik kroků, které jsou schematicky zobrazeny na obrázku 9. Charakteristickým znakem speciálních analýz je spojení separační techniky a selektivní nebo neselektivní detekce v tzv. tandemové techniky (Maršálek, 2006).



**Obrázek č. 9:** Základní kroky speciální analýzy (převzato a upraveno podle Maršálka, 2006)

### 3.6.2.4 Izolace specií rtuti z matrice

Příprava vzorku k analýze představuje nejnáročnější část analýzy materiálů a je všeobecně hodnocena jako faktor, který přináší nejvíce chyb a spotřebovává nejvíce času. Ideální metoda extrakce tuhých vzorků by měla být rychlá, jednoduchá, levná, výtěžnost analytů kvantitativní a bez degradace. Získaný vzorek by měl být přímo použitelný k analýze příslušnou technikou bez dalšího zakoncentrování nebo frakcionace (Kurečková et al., 2001).

Izolace chemických forem rtuti, zvláště v sedimentech (půdách) a vzorcích vod, je z analytického hlediska velmi náročná (Margetínová et al., 2007) a představuje nejkomplikovanější část analýzy (Houserová et al., 2006a). Stanovení je komplikováno nejen složitou povahou matrice sedimentů (z důvodu přítomnosti velkého množství interferujících látek typu sulfidů, huminových kyselin, aminokyselin a proteinů schopných silně vázat methylrtuť (Maggi et al., 2009)) a nebezpečím transformace jednotlivých specií rtuti nebo únikem jednotlivých chemických forem, ale také velmi nízkými obsahy chemických forem rtuti v těchto materiálech (Margetínová et al., 2007). Obvykle naměřené koncentrace MeHg v sedimentech nepřesahují 1,5 % z celkové přítomné Hg. Koncentrace reprezentují

přibližnou rovnováhu mezi methylačními a demethylačními procesy (Horvat et al., 1993). Navíc měření často probíhá u vzorků z velmi kontaminovaných lokalit, tudíž koncentrace celkové rtuti jsou značně vysoké. Vysoké hladiny anorganické rtuti zahrnují nejen problémy v chromatografické separaci, ale také souvisí s tvorbou artefaktů MeHg. Podle novějších výzkumů se však zdá, že problém tvorby artefaktů ve skutečnosti nespočívá ve vysoké koncentraci anorganické Hg, ale je způsoben nejmobilnějšími a nejrozpustnějšími formami anorganické rtuti („acid labile“) vyextrahovanými společně s MeHg (Nevado, 2008). V neposlední řadě extrakční výtěžky musí být kvantitativní a reprodukovatelné (Houserová et al., 2006a).

Izolace specií rtuti se nejčastěji provádí kyselou a alkalickou hydrolyzou v kombinaci s extrakcí rozpouštědlem (Issaro et al., 2009) v mikrovlnném nebo ultrazvukovém extraktoru a destilací s vodní párou (Margetínová et al., 2007). Mezi další používané techniky patří superkritická fluidní extrakce nebo některá z modernějších technik jako mikrovlnná extrakce, zrychlená extrakce rozpouštědlem či extrakce rozpouštědlem za vysokých tlaků (Houserová et al., 2006a).

Při stanovení chemických specií rtuti se používá mírnějších extrakčních podmínek než při stanovení celkové rtuti úplnou mineralizací (Houserová et al., 2006a).

- ***Kyselý způsob extrakce***

Kyselá extrakce s hydrolyzou je nejčastěji používanou rozkladnou technikou. Extrakce sloučenin rtuti z půdy nebo sedimentů obvykle vyžaduje extrémně kyselé prostředí (Koplík et al., 2007). Kyselá extrakce se provádí běžnými minerálními kyselinami, případně kombinací minerálních kyselin s dalšími činidly. Příklady způsobů extrakce vzorků půd a sedimentů s chemickými speciemi rtuti kyselou cestou jsou uvedeny v Tabulce č. 4. Při použití HCl se mohou vyskytnout dva nežádoucí efekty – dekompozice MeHg v HCl roztoku a nekompletní uvolnění MeHg ze vzorků sedimentů, a to zejména ze vzorků bohatých na TOC (Leermakers et al., 2003).

**Tabulka č. 4a:** Příklady získávání chemických specií rtuti z půd a sedimentů kyselou cestou.

<i>Autor</i>	<i>Kyselá extrakce</i>	<i>Organická extrakční činidla</i>	<i>Získané formy Hg</i>	<i>Způsob detekce</i>	<i>Detekční limit (LOD)</i>
Bloom et al. (1997)	konc. <b>HCOOH</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	MeHg <sup>+</sup>	D-GC-CV-AFS (derivatizace ethylací)	10 ng.g <sup>-1</sup> pro 1 g vz.
	10% <b>HCl</b>				3 ng.g <sup>-1</sup> pro 1 g vz.
	5 ml 18% <b>KBr</b> + 5% <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> + 1 ml 1M roztoku <b>CuSO<sub>4</sub></b>				0,007 ng.g <sup>-1</sup> pro 0,5 g vz.
Brito a Guimarães (1999)	2 ml <b>NaBr</b> + 0,5 ml 0,5M <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> v 11% <b>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	toluen + POP + POPOP	MeHg <sup>+</sup>	kapalná scintilace nebo TLC	-
Delgado et al. (2007)	10 ml 2M <b>HNO<sub>3</sub></b>	-	orgHg	D-HS-SPME-GC-MS nebo D-HS-SPME-GC-MIP-AED (derivatizace ethylací, nebo fenylací)	-
	10 ml 2M <b>HNO<sub>3</sub></b> + 5 ml 2M <b>HCl</b> + <b>Dowex M-41</b>				
	10 ml 2M <b>HCl</b> + <b>Dowex M-41</b>				
Filippelli (1999)	5 ml 5 N <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> s 1% <b>NaCl</b> a 1% <b>CuSO<sub>4</sub></b>	5 ml toluenu + 4 ml 1% roztoku S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	MeHg-H	PT-GC-FTIR-AAS (derivatizace NaBH <sub>4</sub> )	50 pg
	5 ml 5 N <b>HCl</b>	5 ml toluenu + 4 ml 1% roztoku S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>			
	10 ml <b>DDI</b> + 10 ml 1% roztoku S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-			
Gaona a Valiente (2003)	10 ml <b>Milli-Q</b> + 5 g <b>NaCl</b> + 2 ml <b>HgCl<sub>2</sub></b> + 5 ml 35% <b>HCl</b>	toluen + 0,1% roztok cysteinu	MeHg <sup>+</sup>	HPCE-UV	-
			PhHg <sup>+</sup>		
Han et al. (2003)	2% <b>HCl</b> + 10% <b>ethanol</b> (2,5 ml)	-	mobilní specie Hg	SCF-SPE-HPLC-ICP-MS nebo SCF-SPE-HPLC-CV-AAS	-
Horvat et al. (1993)	< 4M <b>HCl</b> (10 ml) + <b>CuBr<sub>2</sub></b> + <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	-	MeHg <sup>+</sup>	GC-CV-AAS	nedostatečný, příliš vysoký LOD
Houserová et al. (2007; 2006b)	6M <b>HCl</b> + 0,1M <b>NaCl</b>	2-sulfanylethanol	MeHg <sup>+</sup> , EtHg <sup>+</sup> , PhHg <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup>	HPLC-CV-AFS	0,2 µg.kg <sup>-1</sup>
				GC-ECD	10 µg.kg <sup>-1</sup>
Leermakers et al. (2003)	4M <b>HCl</b>	-	MeHg <sup>+</sup>	D-HS-GC-AFS (derivatizace ethylací)	0,04 ng.g <sup>-1</sup> pro 0,5 g vz. / 0,002 ng.g <sup>-1</sup> pro 2 g vz
	2M nebo 4M <b>HNO<sub>3</sub></b>				
	5% <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> / <b>CuSO<sub>4</sub></b>				
Liu et al. (2005)	8 ml 0,1M <b>HCl</b> + <b>thiomočoviny</b> + 2 ml <b>DDI</b>	-	Hg <sup>2+</sup>	MIP-SPE-CV-AAS	0,05 µg.l <sup>-1</sup>

**Tabulka č. 4b:** (pokračování Tabulky 4a)

<i>Autor</i>	<i>Kyselá extrakce</i>	<i>Organická extrakční činidla</i>	<i>Získané formy Hg</i>	<i>Způsob detekce</i>	<i>Detekční limit (LOD)</i>
Lorenzo et al. (1999)	LLE: 10 ml <b>DDI</b> + 5 g <b>NaCl</b> + 2 ml 5% <b>HgCl</b> + 5 ml 35% <b>HCl</b>	20 ml toluenu + 6 ml 1% roztoku cystein acetátu	MeHg <sup>+</sup>	GC-ECD	-
	SFE: 400 µl <b>DDI</b> + 1 ml <b>HCl</b>	2 x 1 ml toluenu			
	<b>MAE: 400 µl 1 : 1 HCl : DDI</b>	10 ml toluenu			
Maggi et al. (2009)	6M <b>HCl</b>	toluen + 1% roztok L-cysteinu	MeHg <sup>+</sup>	CV-AAS	0,4 ng resp. 1,5 ng.g <sup>-1</sup> pro 105 g vz.
Margetínová et al. (2008; 2007)	10 ml 3M <b>HCl</b> + 50% <b>methanol</b> + 0,2M kys. <b>citronová</b>	2-sulfanylfenol	MeHg <sup>+</sup>	SPE-HPLC-CV-AFS	7,6 µg.l <sup>-1</sup>
			EtHg <sup>+</sup>		3,0 µg.l <sup>-1</sup>
			PhHg <sup>+</sup>		1,9 µg.l <sup>-1</sup>
			Hg <sup>2+</sup>		1,9 µg.l <sup>-1</sup>
Maršálek et al. (2004)	-	toluen	MeHg <sup>+</sup>	GC-ECD	-
Mishra et al. (2005)	15 ml 1 : 1 <b>HCl</b> : <b>methanol</b>	-	MeHg <sup>+</sup>	D-SPME-GC-MS (derivatizace fenylací)	0,02 ng resp. 0,04 ng.g <sup>-1</sup>
			Hg <sup>2+</sup>		0,05 ng resp. 0,1 ng.g <sup>-1</sup>
Nevado et al. (2008)	10 ml 6M <b>HNO<sub>3</sub></b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + okyselení HCl	MeHg <sup>+</sup>	D-CGC-pyro-AFS (derivatizace ethylací)	2 pg
			Hg <sup>2+</sup>		1 pg
Nguyen et al. (2009)	4M <b>HNO<sub>3</sub></b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	MeHg <sup>+</sup>	D-HS-GC-AFS (derivatizace ethylací)	-
Rivaro et al. (2007)	2 ml <b>HBr</b> + 5 ml <b>Milli-Q</b>	toluen + 1% roztok cysteinu	MeHg <sup>+</sup>	CV-AAS	4 ng.g <sup>-1</sup> pro 300 ng vz.
Segade a Tyson (2003)	5 ml 6M <b>HCl</b>	-	Hg <sup>2+</sup>	FI-CV-AAS (redukce NaBH <sub>4</sub> )	3,9 ng.l <sup>-1</sup>
Tseng et al. (1998)	2M <b>HNO<sub>3</sub></b>	-	MeHg <sup>+</sup>	D-CT-GC-QF-AAS (redukce NaBH <sub>4</sub> , derivatizace ethylací)	0,5 ng.g <sup>-1</sup>
	(2M <b>HCl</b> )				Kvantitativní recovery
	(1M <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> )				55% recovery
	( <b>CH<sub>3</sub>COOH</b> )				85% recovery
Vazquez et al. (1997)	6M <b>HCl</b>	toluen + roztok acetátu a cysteinu	MeHg <sup>+</sup>	GC-ECD	8 ng.g <sup>-1</sup>

• **Alkalický způsob extrakce**

Při použití alkalické hydrolýzy je nutné dbát na vhodnost použitých činidel. Je potřeba jimi uvolnit methylrtuť z matrice, ale zároveň nesmí dojít k porušení původních vazeb C-Hg. Tyto podmínky jsou splněny například při použití činidel jako KOH-methanol nebo NaOH-cystein. Konkrétní příklady postupů extrakcí alkalickou cestou jsou uvedeny v Tabulce č. 5. Při alkalické extrakci se však

setkáváme s řadou problémů vyskytujících se hlavně v dalších krocích (prekoncentrace, separace, detekce) (Uria a Sanz-Medel, 1998) a to hlavně v důsledku přítomnosti organické hmoty, sulfidů nebo železitých iontů, které jsou extrahovány společně se speciemi methylrtuti během úprav vzorku (Leermakers et al., 2005). Navíc při použití derivatizace je nutná úprava pH okyselením extraktantu. Optimální rozmezí pH při derivatizaci ethylací je mezi 3 – 7 (Leermakers et al., 2003) a maximální účinnosti pro fenylrtuť a methylrtuť je dosaženo při pH = 4,5 (Mishra et al., 2005)

**Tabulka č. 5:** Příklady získávání chemických specií rtuti z půd a sedimentů alkalickou cestou.

<i>Autor</i>	<i>Alkalická extrakce</i>	<i>Organická extrakční činidla</i>	<i>Získané formy Hg</i>	<i>Způsob detekce</i>	<i>Detekční limit (LOD)</i>
Bloom et al. (1997)	10 ml 25% roztoku <b>KOH</b> / <b>methanol</b>	-	MeHg <sup>+</sup>	D-GC-CV-AFS (derivatizace ethylací)	1,5 ng.g <sup>-1</sup> pro 1 g vz.
	10 ml 25% roztoku <b>KOH</b>	10 ml CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (+ okyselení 5 ml HCl)			0,02 ng.g <sup>-1</sup> pro 1 g vz.
Brito a Guimarães (1999)	8 ml 1M <b>KOH</b> v <b>ethanolu</b>	0,1% roztok dithizonu v benzenu; okyselení HCl	MeHg <sup>+</sup>	γ-spektrometrie nebo TLC	-
Canário et al. (2007)	<b>KOH</b> / <b>methanol</b>	roztok dithizonu v benzenu	MeHg <sup>+</sup>	GC-ECD	-
Filippelli (1999)	1 ml <b>KOH</b> v 25% roztoku <b>methanolu</b> + 5 ml <b>methanolu</b> + 5 ml 5N <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> s 1% <b>NaCl</b> a 1% <b>CuSO<sub>4</sub></b>	5 ml toluenu + 4 ml 1% roztoku S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	MeHg-H	PT-GC-FTIR-AAS (derivatizace NaBH <sub>4</sub> )	50 pg
Horvat et al. (1993)	10 ml 25% <b>KOH</b> / <b>methanol</b>	18,2 ml methanolu	MeHg <sup>+</sup>	D-GC-CV-AFS (derivatizace ethylací)	nedostatečný, příliš vysoký LOD
Tomiyasu et al. (2006)	10 ml 1 M <b>KOH</b> v <b>ethanolu</b>	2 ml 20% EDTA + 5 ml 0,05% roztoku dithizonu v toluenu + 2 ml roztoku Na <sub>2</sub> S	MeHg <sup>+</sup>	-	-
Yang (2009)	1 ml 25% <b>KOH</b> + <b>DDI</b> + po kapkách 5M <b>HNO<sub>3</sub></b>	-	MeHg <sup>+</sup>	D-GC-AFS (derivatizace ethylací) + maskovací systém CuSO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,01 ng.l <sup>-1</sup>

Po kyselém / alkalickém loužení většinou následuje rozpouštědlová extrakce (Uria a Sanz-Medel, 1998). Issaro et al. (2009) ve své rešeršní studii shrnuli různé kombinace rozkladů vzorků půd a sedimentů kyselou a alkalickou cestou s následnou rozpouštědlovou extrakcí do konkrétních organických činidel s cílem získat konkrétní specie rtuti.

V posledních letech byly provedeny různé pokusy k nahrazení klasických extrakčních technik, jejichž cílem je snížit množství rozpouštědla, chránit zdraví personálu laboratoří, minimalizovat produkci odpadů a zredukovat úniky poškozujících a fotochemicky aktivních látek (Kurečková et al., 2001).

- **Destilace**

Destilace je určena pro nechromatografické separace  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  a představuje alternativní přístup k postupům alkalickou a kyselou cestou. Principem je tvorba těkavých derivátů hledaných specií. Destilace nevyžaduje na rozdíl od kyselé a alkalické digesce použití organických rozpouštědel (Uria a Sanz-Medel, 1998). Příklady získávání chemických specií rtuti destilací z půd a sedimentů jsou uvedeny v Tabulce č. 6. Lorenzo et al. (1999) uvádí ve své rešerši, že vhodnou cestu představují destilační páry v proudu vzduchu nebo kyslíku při 150 °C vzniklé při rozpuštění homogenního pevného materiálu vzorku v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nebo  $\text{HCl}$  s nadbytkem  $\text{NaCl}$ , jak bylo prvně navrženo Nagasem et al. (1980) in Lorenzo et al. (1999). Vytvořené těkavé sloučeniny jsou sbírány do uzavřené baňky chlazené vodou a uchovávané ve tmě a nakonec jsou stanoveny různými atomovými detektory (Uria a Sanz-Medel, 1998). Použití samotné  $\text{HCl}$  pro destilaci není vhodné, protože není schopná kvantitativně uvolnit  $\text{MeHg}$  obsaženou v sedimentu. Ačkoliv návratnost  $\text{MeHg}$  při použití destilace bývá téměř 100%, destilace se potýká se závažným problémem, kterým je sekundární umělá methylace (Lorenzo et al., 1999).

Bloom et al. (1997) prokázal, že k tvorbě artefaktů nedochází při vlastní destilaci a ani kvůli přidávaným činidlům, ale že methylace je ovlivněna přítomností a množstvím organických látek ve vzorku. Ve vzorcích deionizované vody nebyla pozorována žádná methylace, ale s přibývajícím množstvím organických látek rostla tvorba umělé  $\text{MeHg}$ . Největší methylace se vyskytovala ve vzorcích z mokřadních rašelinišť a dále Bloom et al. (1997) shledal výraznou methylaci v sedimentech, kde měřený podíl  $\text{MeHg}$  byl menší než 1 % z celkového obsahu rtuti.



**Tabulka č. 6:** Příklady získávání chemických specií rtuti z půd a sedimentů destilací.

<i>Autor</i>	<i>Činidla</i>	<i>Získané formy Hg</i>	<i>Způsob detekce</i>	<i>Detekční limit (LOD)</i>
Bloom et al. (1997)	0,5 ml 9M $H_2SO_4$ + 0,2 ml 20% $KCl$ + 23,3 ml $DDI$	$MeHg^+$	D-GC-CV-AFS (derivatizace ethylací)	0,005 $ng.g^{-1}$
Brito a Guimarães (1999)	5 ml $DDI$ + 15 $\mu l$ 20% $KCl$ + 250 $\mu l$ 8M $H_2SO_4$	$MeHg^+$	$\gamma$ -spektrometrie	-
Horvat et al. (1993)	<b>KOH/methanol</b>	$MeHg^+$	D-GC-CV-AFS (derivatizace ethylací)	0,001 $ng.g^{-1}$ pro 100 mg vz.
	5 ml $DDI$ + 0,2 ml 20% $KCl$ + 0,5 ml 8M $H_2SO_4$ + $DDI$ doplněna do 25 ml extraktantu			
	10 ml >4M $HCl$			
Nagase et al. (1980) in Lorenzo et al. (1999)	$H_2SO_4$ + $NaCl$ nebo $HCl$ + nadbytek $NaCl$	$MeHg^+$	D-GC-AFS (derivatizace ethylací)	-
Tseng et al. (1998)	<b>KOH / methanol</b>	$MeHg^+$	D-CT-GC-QF-AAS (redukce $NaBH_4$ , derivatizace ethylací)	-
Žižek et al. (2008)	-	$MeHg^+$	D-GC-AFS (derivatizace ethylací)	-

### 3.6.2.5 Extrakční, prekoncentrační a čistící techniky

- **Extrakce v systému kapalina-kapalina (LLE)**

Tento dnes již tradiční (klasický) typ extrakce vzorku navrhl v 60. letech minulého století Westöo (1966, 1967) pro extrakci methylrtuti z různých biologických materiálů. Princip extrakce spočíval v kyselém loužení kyselinou chlorovodíkovou s následnou rozpouštědlovou extrakcí do benzenu. V mnoha modifikacích se tato klasická selektivní extrakce často používá dodnes. Příklady alternativních kyselých médií k  $HCl$  (Maggi et al., 2009) mohou být  $HNO_3$ ,  $NaCl$ ,  $KBr$ , kyselina jodoctová, v rozpouštědlové extrakci se postupně upouštělo od použití benzenu, který byl nahrazen vhodnějšími, méně toxickými organickými rozpouštědly, s lepšími analytickými vlastnostmi zvláště při extrakcích methylrtuti s velmi nízkými koncentracemi, takovými jako toluen (Maggi et al., 2009), chloroform nebo dichlormethan (Leermakers et al., 2005). Navíc často bývá zařazen krok zpětné extrakce z organické fáze do vodné fáze s použitím cysteinu (Maggi et al., 2009) nebo thiosíranu sodného (Uria a Sanz-Medel, 1998).

Poměrně složitý a časově náročný Westöho postup je nutný pouze při použití neselektivní detekce, kdy je zapotřebí vzniklý extrakt přečistit. Při selektivní detekci je možné použít jedнокrokovou extrakci zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, okyseleným roztokem ethanolu (2% HCl a 10% ethanol), kyselinou octovou nebo acetátovým puřem (Houserová et al., 2006a).

- ***Soxhletova extrakce***

Extrakce tuhých látek je většinou zdlouhavá, protože difúze extrahované látky tuhou fází je pomalá. Proto se dává přednost kontinuální extrakci, např. v Soxhletově extraktoru. Tuhá fáze je umístěna v patroně ze speciálního papíru nebo porézní keramiky, rozpouštědlo je v baňce. Při zahřívání se rozpouštědlo odpařuje, páry kondenzují v chladiči a stékají do patrony. Po dosažení určité hladiny přetéká rozpouštědlo s rozpuštěnou látkou sifonem do baňky.

Extrakce v Soxhletově přístroji je jednoduchá, nevyžaduje speciální instrumentaci. Používá se hodně i v oficiálních metodách (např. v normalizovaném postupu EPA 3510, pro stanovení pesticidů v půdách; vzorek půdy se extrahuje 300 ml rozpouštědel po dobu 16 – 24 hodin) a slouží též jako referenční metoda při vývoji nových extrakčních metod. Mezi její nevýhody patří dlouhá doba extrakce (kolem 24 hodin) a velká spotřeba rozpouštědel (nevýhodné i z hlediska ekologického). Existují však již plně automatizované extraktory, kde doba extrakce se snížila na 2 – 4 hodiny a spotřeba rozpouštědel na 50 až 100 ml (Štulík et al., 2005).

- ***Ultrazvukem podpořená extrakce (UAE)***

Ultrazvuková extrakce je stále hojně využívanou technikou. Delgado et al. (2007) zjistili, že ultrazvuková extrakce sama o sobě nevyvolává sekundární methylaci.

V posledních letech byly provedeny různé pokusy k nahrazení klasických extrakčních technik (extrakce kapalin-kapalina, Soxhletova extrakce a ultrazvukem podpořená extrakce), jejichž cílem je snížit množství rozpouštědla, chránit zdraví personálu laboratoř, minimalizovat produkci odpadu a zredukovat únik poškozujících a fotochemicky aktivních látek (Kurečková et al., 2001). Za zástupce

těchto moderních extrakčních technik se dají považovat například techniky jako mikrovlnně asistovaná extrakce, superkritická fluidní extrakce a zrychlená extrakce rozpouštědlem. Použití uvedených moderních technik znamená snížení extrakční doby řádově z hodin na desítky minut u SFE, resp. na minuty u PFE a MAE při výtěžnostech srovnatelných s klasickými extrakčními metodami (Kurečková et al., 2001). Ucelený přehled převzatý od Halka a Hutty (2007) s porovnáním jednotlivých extrakčních technik (klasických i moderních) používaných pro pevné vzorky je uveden v Tabulce č. 8.

- **Mikrovlnně asistovaná extrakce (MAE)**

Jednu z nejatraktivnějších technik dnešní doby představuje mikrovlnně asistovaná extrakce, s účinností srovnatelnou s tradičními technikami, která může být prováděna za atmosférického (v otevřených nádobkách) nebo zvýšeného (v uzavřených nádobkách) tlaku, při libovolném nastavení teploty, výkonu a doby extrakce a při použití různých rozpouštědel (Camel, 2000). Výhody a nevýhody otevřeného a uzavřeného systému shrnuje Tabulka č. 7.

**Tabulka č. 7:** Porovnání výhod a nevýhod MAE v otevřeném a uzavřeném systému (převzato a upraveno podle Halka a Hutty, 2007)

<i>Nádobky</i>	<i>Výhody</i>	<i>Nevýhody</i>
<i>Uzavřené</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- možnost dosažení vyšších teplot než v systémech s otevřenými nádobkami, což vede ke zkrácení doby extrakce,</li> <li>- zabránění ztrátám těkavých látek po dobu extrakce, zabránění kontaminace z vnějšího prostředí,</li> <li>- malá spotřeba rozpouštědel,</li> <li>- možnost extrahovat více vzorků najednou v jednom extrakčním kroku.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- zvýšené riziko exploze v důsledku vysokých tlaků,</li> <li>- omezená hmotnost vzorku,</li> <li>- nehomogenní mikrovlnné pole,</li> <li>- obtížnost automatizace,</li> <li>- nemožnost přidávání dalších extrakčních činidel po dobu extrakce,</li> <li>- extrakční nádobky musí být před otevřením ochlazené na pokojovou teplotu, což má za následek prodloužení doby extrakce.</li> </ul>
<i>Otevřené</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- možnost automatizace,</li> <li>- možnost pracovat i se skleněnými nádobkami,</li> <li>- prakticky neomezená hmotnost navážky,</li> <li>- nižší finanční náklady na přístrojové vybavení,</li> <li>- odpaření zbytku extrakčního činidla přímo v téže nádobce.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- větší spotřeba extrakčních roztoků,</li> <li>- je vyžadován delší čas trvání extrakce než v systémech s uzavřenými nádobkami,</li> <li>- zvýšené riziko kontaminace vzorků,</li> <li>- možnost ztráty těkavých analytů.</li> </ul>

Princip MAE spočívá ve využití mikrovlnného záření při ohřívání vzorku a extraktantu (nejčastěji kapalné organické rozpouštědlo) po dobu extrakce. Mikrovlnné záření je vysokofrekvenční neionizující elektromagnetické záření, které vyvolává pohyb polárních molekul a iontů kapalin.

Ohřívání látek mikrovlnným zářením je založené na přímém vlivu mikrovln na molekuly a ionty přes takové jejich fyzikální vlastnosti jako jsou iontová vodivost a orientační polarizace. Oproti konvenčnímu zahřívání, kdy teplo proniká z vnější do vnitřní části objektu, v MAE se uskutečňuje ohřívání uvnitř extrakční nádoby a vytvořené teplo proniká z vnitřní do vnější části nádoby (Halko a Hutta, 2007).

- ***Superkritická fluidní extrakce (SFE)***

Extrakce nadkritickými tekutinami je preparační technika, která využívá specifických vlastností nadkritických tekutin (Kurečková et al., 2001). Nadkritická tekutina (Supercritical Fluid, SF) je skupenský stav, který spojuje vlastnosti kapalin a plynů. Vznikne zahřátím plynu nebo kapaliny na teplotu vyšší, než je její kritická teplota  $T_k$ , a současně stlačením na hodnotu vyšší, než je její kritický tlak  $p_k$  (Štulík et al., 2005). Z hlediska fyzikálně-chemických vlastností tedy nadkritické tekutiny tvoří přechod mezi plynem a kapalinou a vykazují zajímavé vlastnosti jako jsou zejména vysoká hustota a vysoká solvatační schopnost. Nízká viskozita bezprostředně souvisí s vysokými hodnotami difúzních koeficientů, které příznivě ovlivňují kinetiku extrakce. Z uvedeného vyplývá výhodnost použití nadkritických tekutin pro extrakci organických látek z tuhých matric, jakými jsou půdy, sedimenty, prachové částice, potraviny apod. (Kurečková et al., 2001).

Výhody superkritické fluidní extrakce spočívají ve vysoké úrovni automatizace, nízké spotřebě chemikálií a rychlosti. Nicméně, SFE má i svá omezení a problémy, kterým musí být věnována náležitá pozornost. Různé extrakční účinnosti je dosaženo z hlediska vlivu matrice sedimentu, zvláště z důvodu odlišných koncentrací síry a organického uhlíku. Dalším problémem je stanovení MeHg v extraktech sedimentů z důvodu ko-extrakce dalších sloučenin. Ani ve vzorcích mořské vody se SFE nevyhne problémům. Množství NaCl negativně ovlivňuje výtěžky methylrtuti. Toto tvrzení je sice v kontrastu s pozitivním vlivem NaCl u tradiční kyselé extrakce, ale vysvětlení je snadné. Příčinou je vyšší polarita nadkritické tekutiny při vyšší hustotě  $\text{CO}_2$  (Lorenzo et al., 1999).

Nejčastěji se jako rozpouštědlo pro SFE používá oxid uhličitý. Mezi jeho hlavní výhody patří relativně snadné dosažení nadkritické teploty a tlaku ( $31,1\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $7,43\text{ MPa}$ ), je netoxický a nehořlavý, snadno dostupný v přijatelné čistotě i ceně, málo reaktivní, jeho polarita a extrakční síla je srovnatelná s hexanem. Problém klesající extrakční účinnosti  $\text{CO}_2$  s rostoucí polaritou analytů se řeší přidávkem

vhodné polární látky – modifikátoru (např. methanol, acetonitril) (Kurečková et al., 2001).

- **Zrychlená extrakce rozpouštědlem (ASE), popř. vysokotlaká fluidní extrakce (PFE), popř. tlaková extrakce rozpouštědlem (PE, PLE, PSE)**

Zrychlená extrakce rozpouštědlem, popřípadě vysokotlaká fluidní extrakce je extrakční technika, která využívá zvýšené rozpouštěcí kapacity kapalných rozpouštědel při vyšších teplotách. Extrakce probíhá při teplotě nad atmosférickým bodem varu použitého rozpouštědla, které je díky vyššímu pracovnímu tlaku udržováno v kapalném stavu. Při těchto podmínkách je zvýšena rychlost difúze a naopak viskozita a povrchové napětí rozpouštědel jsou sníženy, což vysvětluje výrazné zrychlení extrakčního procesu. Rozpouštědla při PFE lze použít stejná jako při extrakci v Soxhletově extraktoru, navíc je díky zachování kapalného stavu možné použít i libovolné směsi rozpouštědel (Kurečková et al., 2001).

**Tabulka č. 8:** Porovnání extrakčních technik používaných pro pevné vzorky (převzato a upraveno podle Halka a Hutty, 2007)

<i>Technika</i>	<i>Doba trvání extrakce</i>	<i>Použité rozpouštědlo</i>	<i>Výhody</i>	<i>Nevýhody</i>
<b>Sox.</b>	6 - 24 h	organické 150 - 500 ml	- levné přístrojové vybavení, - jednoduchá obsluha, - vysoká kapacita matrice, - není nutná filtrace	- velká spotřeba vysoce čistého rozpouštědla, - dlouhý čas extrakce, - po extrakci je nutné odpařit rozpouštědlo, - zkoncentrování včetně nečistot
<b>UAE</b>	10 - 60 min	organické 50 - 200 ml	- rychlá extrakce, - jednoduchá obsluha, - finančně nenákladná technika	- velká spotřeba rozpouštědla, - nutný filtrační krok
<b>SFE</b>	10 - 60 min	CO <sub>2</sub> čistý nebo modifikovaný vhodným polárním rozpouštědlem 2,5 ml, resp. 30 - 60 ml	- rychlá extrakce, - malá spotřeba rozpouštědel, - zkoncentrování analytu, - možnost on-line propojení, - není nutná filtrace	- vysoká cena přístrojového vybavení, - problémy s maticí, - možnost rozkladu analytu po dobu extrakce
<b>PLE</b>	10 - 20 min	organické 15 - 60 ml	- rychlá extrakce, - malá spotřeba rozpouštědel, - zkoncentrování analytu, - není nutná filtrace	- velká závislost na typu matrice, - drahé instrumentální vybavení, - možnost degradace tepelně nestabilních analytů
<b>MAE</b>	10 - 30 min	organické 10 - 40 ml	- rychlá extrakce, - malá spotřeba rozpouštědel, - jednoduchá obsluha	- nutný čistící krok, - extrahovaný systém musí absorbovat mikrovlnné záření

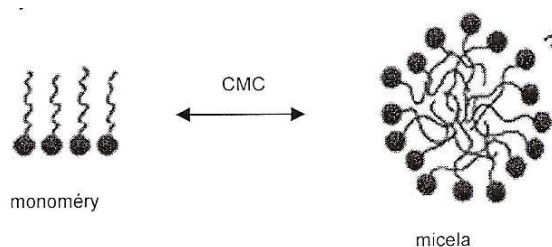
Pozn.: Sox. – extrakce v Soxhletově extraktoru; UAE – extrakce podpořená ultrazvukem; SFE – superkritická fluidní extrakce; PLE – zrychlená extrakce rozpouštědlem; MAE – mikrovlnně asistovaná extrakce

- **Extrakce s využitím teploty zákalu micelárních roztoků (CPE)**

V posledních letech je stále větší zájem věnovaný technikám, které využívají různé micelární roztoky tvořené z jednoho a nebo více neutrálních tenzidů na separaci, prekoncentraci, ale také speciaci různých analytů vzorků. V posledních 10

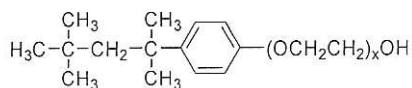
letech je jednou z často využívaných metod právě extrakce s využitím teploty zákalu micelárních roztoků (Cloud Point Extraction, CPE) (Hagarová, 2009).

Princip CPE spočívá v tom, že povrchově aktivní látky (tenzidy jsou amfifilní molekuly skládající se z hydrofilních a hydrofobních částí, kterými bývají ve většině případů polární nebo iontové skupiny spojené s dlouhými uhlíkatými řetězci (lineární, rozvětvené i s aromatickými kruhy). Ve vodných roztocích, ve kterých se nacházejí velmi nízké koncentrace tenzidů, se molekuly tenzidů vyskytují především ve formě monomerů. Když jejich koncentrace vzroste na určitou hranici, která je nazývána kritická micelární koncentrace (critical micellar concentration – CMC), monomery tenzidů se spontánně shromáždí a vytvoří micelu (viz obr. 10).



**Obrázek č. 10:** Schématické znázornění vzniku micely z monomerů při koncentraci překračující kritickou micelární koncentraci (CMC); černé kuličky představují polární skupiny navázané na nepolární uhlíkaté řetězce (Hagarová, 2009)

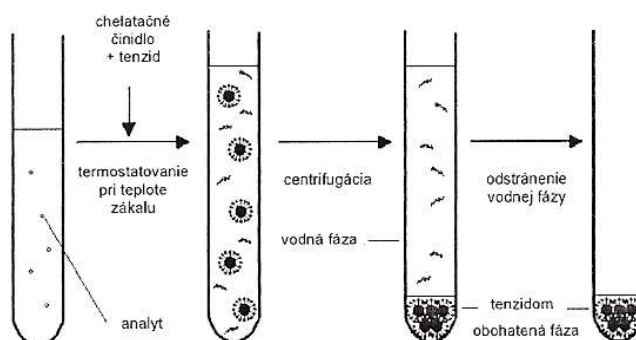
Po přidání tenzidu (viz obr. 11) (o koncentraci vyšší než je CMC) k vodnému roztoku a následném zahřátí nad určitou teplotu (cloud point temperature, CPT), charakteristickou pro každý konkrétní tenzid, se takovýto roztok stává zakaleným v důsledku přeskupení micelotvorných složek a vzniku další fáze. Získají se tedy dvě fáze – jedna obohacená tenzidem (surfactant rich phase – SRP), která obsahuje hydrofobní a nepolární sloučeniny zachycené v nepolárních jádrech micel, a druhá vodná fáze s koncentrací tenzidu blízkou CMC. Takováto fázová separace je výsledkem soutěžení mezi entropií (která upřednostňuje mísitelnost micel ve vodě) a enthalpií (která upřednostňuje separaci), z toho vyplývá, že vytvoření zákalu a fázová separace je děj reverzibilní a po nastolení původních podmínek dochází k opětovnému vzniku homogenního systému.



*I*  
 Oktylfenoxy poly(oxyetylen) éter; Triton X-114 (x = 7-8);  
 Triton X-100 (x = 9-10)

**Obrázek č. 11:** Příklad strukturního vzorce tenzidu používaného pro speciaci Hg v půdách a sedimentech (Hagarová, 2009)

Při separaci, prekoncentraci a speciaci kovů s využitím CPE je jedním z prvních kroků vytvoření vhodného hydrofobního komplexu analytu, který může být následně zachycený v hydrofobním jádře micely. S tím souvisí výběr vhodného chelatačního nebo komplexotvorného činidla. Po přidání vhodného chelatačního činidla se ke kapalnému vzorku přidá vhodný tenzid. Po důkladném promíchání se vzorek zahřeje nad CPT. Po určitém inkubačním čase následuje separace jednotlivých fází (centrifugací). Hydrofobní a nepolární sloučeniny zachycené v nepolárních jádrech micel se nacházejí v tenzidem obohacené fázi (SRP), čímž dochází k nakoncentrování analytu. Po dalších úpravách se odstraní vodná fáze a následně je zředěna SRP fáze přidáním činidla, které je vhodné pro zvolený detektor. Postup je schematicky zachycen na obrázku 12.



**Obrázek č. 12:** Schématické znázornění postupu při použití CPE (Hagarová, 2009)

Technika CPE umožnila nahradit techniku LLE v plné míře. CPE poskytuje mnoho výhod oproti LLE. Používá stabilní, neprchavá a netoxická činidla, s minimalizováním množství použitých činidel a extrakčního času. Umožňuje nakoncentrovat širokou škálu analytů z různých typů matic a umožňuje nakoncentrovat různé specie sledovaného analytu. Navíc je cenově nenákladná

a dostupná. Umožňuje on-line spojení s metodami atomové spektrometrie (Hagarová, 2009).

Pro speciaci a prekoncentraci sloučenin rtuti tuto techniku využil například Liu (2007) in Kubáň et al. (2009).

- ***Extrakce tuhou fází (SPE)***

V současné době představuje jednu z nejatraktivnějších technik pro extrakci a prekoncentraci těžkých kovů v environmentálních a biologických matricích. Výhody použití SPE jsou spatřovány v flexibilitě této techniky, ekonomice (nízké náklady), v absenci (příp. nepatrném množství) organických rozpouštědel, v rychlosti (rovnováhy je dosaženo během několika minut), jednoduchosti, bezpečnosti a možné automatizaci (Liu et al., 2005). Štulík et al. (2005) výčet výhod doplňují ještě o selektivitu, značnou citlivost a dobrou opakovatelnost.

Extrakce tuhou fází (solid phase extraction, SPE) je jednodušší metoda rozdělení analytu mezi dvě nemísitelné fáze, z nichž jedna je tuhá. Do tuhé fáze přechází analyt z plynné či kapalné fáze (Štulík et al., 2005). Jinými slovy je SPE vlastně založena na rovnovážné distribuci analytu mezi matricí a tuhou fází, přičemž rovnováha je posunuta ve prospěch tuhé fáze (Tuhovčáková, 2008). Principiální výhodou je možnost prakticky úplného oddělení analytu od matrice volbou selektivní stacionární fáze a rozpouštědla (mobilní fáze) (Štěpánková, 2006).

Metoda SPE se používá k odběru a úpravě vzorku nejčastěji ve spojení se separačními metodami. Lze vzorkovat velké objemy materiálů selektivně pro určitý analyt, který je dále zakoncentrován (Štulík et al., 2005).

Nejprve je třeba zvolit vlastnosti tuhé fáze, tj. její selektivitu a obohacovací faktor pro daný vzorkovaný celek. Ve druhém stupni postupu se analyt uvolní z tuhé fáze zvýšením teploty či extrakcí kapalnou či nadkritickou fází. Pak se desorbovaný analyt opět zakoncentruje. Děj desorpce a zakoncentrování se může podle potřeby i několikrát opakovat (Štulík et al., 2005).

Jako tuhé fáze se používají různé, převážně polymerní, materiály, jimž odpovídají různé materiály sorpce. Většinou se plní do krátkých kolonek, vzorkovacích terčů (o průměru cca 3 cm s tloušťkou aktivní vrstvy 1 mm), či fólií (Štulík et al., 2005).

Pro SPE se nejčastěji používají mikrokolonky s hydrofobním sorbentem (C18) modifikovaným chelatačními činidly (např. sodná sůl diethyldithiokarbamátu



– DDTC, amonná sůl pyrolidin-1-yl-dithiokarbamátu – APDC, dithizon, 2-sulfanylethanol, methylthymolová modř, 2-sulfanylphenol a L-cystein (Margetínová et al., 2008)). Tato chelatační činidla ve své struktuře obsahují síru, která umožní navázání specií rtuti za vzniku stabilního komplexu (Štěpánková, 2006). Vychytávací mechanismus závisí na reakci thiolových skupin např. 2-sulfanylphenolu vázaných k povrchu sorbentu a specií ze vzorku (Margetínová et al., 2008). Eluce tohoto komplexu je pak založena na vymytí vzniklého komplexu organickým rozpouštědlem (methanol, ethanol, acetonitril), nebo na tvorbě komplexu eluční činidlo / analyt, který je silnější než komplex komplexotvorné činidlo / analyt (Štěpánková, 2006).

Stoupající oblibě se těší materiály nanesené na povrch vláken (vnější průměr menší než 1 mm) (Štulík et al., 2005).

Extrakce materiály s velkým povrchem jako jsou např. aktivní uhlí, grafitizované uhlí, porézní grafit (CARBOPACK<sup>®</sup>), styren-divinylbenzenový kopolymer (PORAPAK<sup>®</sup>), silikagel, alumina, polymerní 2,6-difenylenoxid (TENAX TA<sup>™</sup>, nebo s příměsí 30% grafitu TENAX GR<sup>™</sup>) jsou založeny na adsorpci.

Pro extrakce s vysokou selektivitou se používají materiály sloužící jako stacionární fáze v plynové nebo kapalinové chromatografii chemicky vázané na silikagelu, např. nepolární PDMS (polydimethylsiloxan), polární PA (polyakryl), či velmi polární CARBOWAX<sup>®</sup> (polyethylenglykol) a jejich kombinace. Tyto polymery jsou nanesené na povrch nosiče, např. křemenné tyčinky (potom se tyto techniky označují jako SPME) (Štulík et al., 2005).

Další skupina je charakteristická vysokou selektivitou afinitních dějů. Do této skupiny patří polymery selektivní pouze pro určitý analyt, tzv. vtištěné (*imprinted*) fáze. Právě tyto materiály jsou předmětem intenzivního vývoje (Štulík et al., 2005). Vývoj je zejména orientován na použití vtištěných kopolymerů pro čištění a zakoncentrování analytů z matrice s velmi nízkými koncentracemi stanovovaných látek. Vysoce selektivního stanovení anorganické rtuti může být podle Liu et al. (2005) docíleno po prekoncentraci s Hg(II) – vtištěnými diazoaminobenzenvinylpyridinovými kopolymerem a to i z matric s velmi nízkým obsahem celkové Hg. Kopolymerem byly získány kopolymerizováním chloridů rtuti, diazoaminobenzenu (DAAB) a vinylpyridinu (VP) za použití ethylenglykoldimethylakrylátu (EGDMA) jako síťovače v přítomnosti 2,2'-azobisisobutyronitrilu jako iniciátoru.

- ***Mikroextrakce tuhou fází (SPME)***

Pro sorpci analytů z kapalných a plynných vzorků lze také použít mikroextrakci tuhou fází (solid phase microextraction, SPME). SPME představuje specifický případ SPE technik (Štulík et al., 2005). Jedná se o rychlou a jednoduchou techniku, oproštěnou od rozpouštědel, která je vhodnou alternativou pro extrakci a kvantitativní analýzu  $\text{MeHg}^+$  a  $\text{Hg}^{2+}$  v sedimentech a biotě (Mishra et al., 2005). Na rozdíl od loužících technik, SPME v kombinaci s GC nevede k nezáměrné tvorbě umělé methylrtuti (Díez et al., 2008). Analyty se sorbují na stacionární fázi, kterou tvoří křemenné vlákno s chemicky modifikovaným povrchem připevněné k ocelovému pístu mikrostříkačky (Borková, 2007). Adsorpce analytu závisí na afinitě ke stacionární fázi a na typu a tloušťce povrchu materiálu (Díez et al., 2008; Mishra et al., 2005). Mikroextrakce na tuhé fázi může být buď přímá nebo nejčastěji ve spojení s head-space analýzou. U přímé SPME dochází k ustavení rovnováhy mezi množstvím analytu v roztoku a na vláknech. Při SPME s následnou head-space analýzou se rovnováha ustavuje mezi množstvím analytu v roztoku v plynné fázi nad ním a na vláknech. Desorpce je provedena buď teplem (termální desorpce) v injektoru (při spojení s GC) (Díez et al., 2008; Mishra et al., 2005) nebo rozpouštědlem (při spojení s HPLC). Na místo běžného injektoru je v chromatografickém systému umístěna desorpční komůrka (Borková, 2007).

Mishra et al. (2005) mimojiné optimalizoval typ vlákna. Ze 4 typů vláken (PDMS, PDMS/DVB, CW-DVB a polyakrylátového vlákna) vybral za nejvhodnější možnost PDMS o tloušťce 100  $\mu\text{m}$ . Při použití této techniky SPME-GC-MS pak získal pro sediment následující detekční limity: 0,02 ng, resp. 0,04  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  a 0,05 ng, resp. 0,1  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro  $\text{Hg}^{2+}$ .

### **3.6.2.6 Derivatizace**

Derivatizací měníme fyzikální a chemické vlastnosti analytů. Hlavní důvody pro převedení analytů na deriváty jsou: zlepšení detekovatelnosti, zlepšení chromatografických vlastností (např. změna polarit), zlepšení stability analytů, umožnění chirální separace a změna matrice pro lepší separaci.

Hlavní nevýhodou derivatizace je, že se zavádí operace navíc, která zvyšuje komplexnost analýzy, její chybu i celkovou dobu trvání. Automatizace derivatizačního kroku tyto nevýhody minimalizuje. Derivatizační reakce by měla být

rychlá, kvantitativní, s minimem vedlejších produktů. Provádí se buď odděleně, nebo on-line (buď před kolonou, nebo za ní).

Zatímco v GC se derivatizuje především pro zvýšení těkavosti analytů, v HPLC je hlavním důvodem pro derivatizaci zvýšení citlivosti detekce. Do molekuly analytu se zavádí chromofor (pro UV detekci) nebo fluorofor (pro fluorescenční detekci) (Štulík et al., 2005).

Derivatizaci chemických forem rtuti před GC analýzou lze provést několika způsoby (Díez et al., 2008):

- Tradiční derivatizační techniky jsou založeny na **Grignardových reakcích** (např.  $\text{BuMgCl}$ ). Cílové specie musí být nejprve extrahovány do nepolárního aprotického rozpouštědla a poté sušeny před vlastní derivatizací. Tato technika je velice náročná na předúpravu a na čas. Grignardova činidla striktně vyžadují bezvodá prostředí.
- Mezi nejčastěji používaná derivatizační činidla patří **alkylační reakce** za použití **tetraalkylboritanu sodného**, hlavně ethylace ( $\text{NaBEt}_4$ ), ale i propylace ( $\text{NaBPr}_4$ ) a fenylace ( $\text{NaBPh}_4$ ). Reakce se provádí ve vodném prostředí. Výhody jejich použití spočívají ve snížení doby analýzy a v minimalizaci organických činidel. Výtěžnost alkylačních reakcí značně závisí na pH (upravuje se nejčastěji na hodnotu 5 v pufru kyseliny octové/octanu nebo kyseliny citrónové/citátu a dále závisí na matrici (v neprospěch výtěžku působí např. ionty alkalických kovů). Nevýhodou ethylace  $\text{NaBEt}_4$  je nemožnost stanovení ethylrtuti a nízká čistota ethylačního činidla. Stanovení ethylrtuti je možné provést propylací a popřípadě fenylací. Horvat et al. (1993) pozorovali během ethylace závažné interference u vzorků sedimentů bohatých na sulfidy.
- Další možnost představuje **tvorba hydridů** s  $\text{KBH}_4$ , méně často i s  $\text{NaBH}_4$  ve vodném prostředí, přičemž se využívá vysoké reaktivity hydridů kovů.

Před vlastním HPLC stanovením se často provádí derivatizace ve smyslu prekoncentrace. Prekoncentrace je nutná, pokud selektivita a citlivost zvolené detekční metody není postačující pro stanovení nízkých obsahů rtuti ve vzorcích. Pro prekoncentraci chemických forem rtuti jsou nejčastěji využívány SPE kolonky. Prekoncentrační technika využívá tvorby komplexů specií rtuti přímo v kolonce s komplexotvorným činidlem obsahujícím atom síry (např. 2-sulfanylfenol). (Margetínová et al., 2007).

### 3.6.2.7 Základní kategorie speciální analýzy rtuti podle typu separace

Nejdůležitějšími kroky speciální analýzy rtuti jsou separace jednotlivých forem rtuti a jejich selektivní nebo neselektivní detekce. Podle jednotlivých typů separace lze speciální analýzy rtuti rozdělit na několik základních kategorií (Maršálek, 2006).

- separace *pomocí plynové chromatografie* (s náplňovými i kapilárními kolonami)
- separace *pomocí metod kapalinové chromatografie* (např. tenkovrstvá chromatografie (TLC), vysokoúčinná chromatografie (HPLC), iontově výměnná chromatografie (IEC), chromatografie s reverzními fázemi (RP-HPLC) a gelová filtrační chromatografie)
- separace *pomocí chromatografie v nadkritické tekutině* (SFC) (Štulík et al., 2005)
- separace *pomocí elektromigračních metod* (elektroforéza (CE) ...)
- *ostatní separační techniky* – filtrace, selektivní redukce, amalgamace, ... (Maršálek, 2006)

### Separace chemických forem rtuti plynovou chromatografií (GC)

Plynová chromatografie je separační technika využívaná pro dělení těkavých látek. Vyznačuje se jednoduchostí (Štulík et al., 2005), účinnou a rychlou separací a vysokým rozlišením (Rychlovský, 2008), navíc systém není příliš vzdálen ideálnímu chování a je tedy relativně snadné dospět k teoretickým modelům a interpretovat výsledky měření. Bohužel, plynová chromatografie je omezená na látky, které lze bez rozkladu a za přijatelných podmínek převést do plynné fáze – to není více než cca 30 % známých látek. Navíc při vyšších teplotách může docházet k vedlejším reakcím těkavých složek (Štulík et al., 2005). Neutrální organokovové specie rtuti jsou dostatečně těkavé a mohou být stanovovány přímo pomocí SPME-GC bez potřeby derivatizace (Díez et al., 2008). Pro většinu „přírodních netěkavých specií“ je nutné zařadit derivatizační krok vedoucí k jejich převedení na těkavé sloučeniny (Rychlovský, 2008). Cílové specie musí být prvně extrahovány do nepolárního aprotického rozpouštědla a poté sušeny před vlastní derivatizací (Díez et al., 2008). Při derivatizaci nesmí docházet k porušení původních vazeb v analyzovaných chemických formách rtuti (Houserová et al., 2006a).

## **Separace chemických forem rtuti vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií**

### **(HPLC)**

Kapalinová chromatografie je složitější než chromatografie plynová a nevýhodná v tom, že všechny děje v kondenzovaných fázích jsou pomalejší a složitější než ve fázi plynné. Systém je vzdálen ideálnímu chování a teoretické modely se tvoří těžko. Dalšími nevýhodami je pomalost metody, menší účinnost oproti plynové chromatografii a podstatně vyšší náklady. Výhodou ovšem je, že komplex technik, které dohromady tvoří celek kapalinové chromatografie, umožňuje dělit přinejmenším 80 % všech známých látek a složitost systému umožňuje ladit podmínky separace změnami stacionární i mobilní fáze (Štulík et al., 2005).

Z technik kapalinové chromatografie se pro potřeby speciální analýzy používá zpravidla iontově výměnná chromatografie – IEC a chromatografie s reverzními fázemi – RP-HPLC (Rychlovský, 2008). Neobvyklými separačními technikami nejsou ani chromatografická separace iontových párů a micelární kapalinová chromatografie (Halko a Hutta, 2000).

### **Iontově výměnná chromatografie (IEC)**

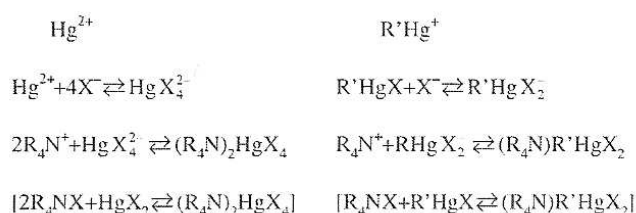
Iontově výměnná chromatografie je založená na interakcích mezi kationty analytu v mobilní fázi s negativně nabitými funkčními skupinami stacionární fáze (katex) nebo anionty analytu s pozitivně nabitými funkčními skupinami stacionární fáze (anex). Oba typy měničů, katex i anex, jsou široce užívané pro separaci specií kovů (Rychlovský, 2008).

V ionexové chromatografii našla uplatnění při speciaci rtuti hlavně anexová chromatografie cysteinových komplexů, pravděpodobně kvůli vysokým hodnotám distribučních konstant  $\text{Hg}^{2+}$  na katexech při obvyklých složeních mobilních fází, což vyžaduje používání agresivních mobilních fází (Halko a Hutta, 2000).

Separace vyžadují použití vodných mobilních fází s pufrů s různými hodnotami pH a s poměrně vysokými koncentracemi solí; to může způsobit problémy při detekci technikou ICP-MS (ucpávání zmlžovačů, konusů). Často se při eluci používá dvou mobilních fází s lineárním gradientem. Průtoky mobilní fáze jsou zpravidla v intervalu  $0,7 - 1,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  (Rychlovský, 2008).

### Chromatografická separace iontových párů na reverzní fázi

Chromatografická separace iontových párů na reverzních fázích je též vhodnou metodou pro separaci látek v iontové podobě. Speciace kationtů je dosažena jejich tvorbou komplexů s vhodným ligandem přidaným do mobilní fáze a iontovým párováním negativně nabitého komplexu s ion párujícím činidlem, nebo výměnou jejich kationtu s protonem ion párujícího činidla. Znázornění rovnováhy uplatňující se při separaci halogenidu  $\text{Hg}^{2+}$  s halogenkomplexem v přítomnosti protonu (terta-n-butylammonium halogenidu) je vidět na obrázku 13 (Halko a Hutta, 2000).



**Obrázek č. 13:** Znázornění rovnováhy uplatňující se při separaci halogenidu  $\text{Hg}^{2+}$  s halogenkomplexem v přítomnosti protonu (terta-n-butylammonium halogenidu) (Halko a Hutta, 2000)

### Micelární kapalinová chromatografie (MLC)

Hlavní rozdíl micelární kapalinové chromatografie (MLC) a klasické RP-HPLC je dán homogenitou hydroorganického roztoku a mikroheterogenitou micelárních roztoků nad kritickou micelární koncentrací a z toho vyplývajícím uplatněním sekundární rovnováhy v micelárních mobilních fázích (Halko a Hutta, 2000).

### Vysokoučinná kapalinová chromatografie na reverzní fázi (RP-HPLC)

Stanovení sloučenin rtuti kapalinovou chromatografií s normálním uspořádáním fází bylo postupně vytlačeno populárnější vysokoučinnou kapalinovou chromatografií na reverzních fázích (RP-HPLC) (Halko a Hutta, 2000). V případě chromatografie s reverzními fázemi je analyt dávkován do polární mobilní fáze (směs voda – methanol, voda – acetonitril, ...) a je separován na nepolární stacionární fázi (např. silikagel s chemicky navázaným uhlíkatým řetězcem, zpravidla C4 – C18) (Rychlovský, 2008). Problémy při separaci iontových a nízkomolekulárních nepolárních sloučenin (např.  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ), které slabě interagují se stacionární fází,

byly řešeny tím, že různé sloučeniny rtuti byly separované jako stabilní neutrální komplexy (Halko a Hutta, 2000).

Vhodným komplexotvorným činidlem je například 2-sulfanylethanol, který se přidá do mobilní fáze, kde reaguje za vzniku neutrálních komplexů s organickými sloučeninami rtuti po dobu eluce. Často používanými komplexotvornými činidly jsou dithiokarbamáty, které tvoří stabilní neutrální komplexy s ionty kovů navázanými na jejich thiolovou skupinu. Tvorba takovýchto komplexů dovoluje od sebe separovat při vhodných separačních podmínkách některé kationty kovů včetně  $\text{Hg}^{2+}$ . Separace dithiokarbamátových komplexů byly prováděné na oktadecylsilikagelových analytických kolonách (RP C18) s elučním pořadím podle klesající polaroty tedy v pořadí kation methylrtuti, ethylrtuti a fenylrtuti. Jako poslední se eluoval komplex  $\text{Hg}^{2+}$  (Halko a Hutta, 2000). Halko a Hutta (2000) dále uvádějí další komplexotvorná činidla vytvářející komplexy se sloučeninami rtuti při jejich stanovení technikou RP-HPLC: komplexy dithizonu, 6-sulfanylpurinu, 2-sulfanylbenzthiazolu, methyl sulfanylglykolátu, cysteinu a CDTA.

Výhodou této techniky pro speciální analýzu, oproti IEC a SEC je, že plnicí materiál kolony neobsahuje žádné ligandy umožňující konkurenční vazbu kovů. Typickými představiteli analyzovaných látek jsou polární sloučeniny bez náboje s molární hmotností menší než  $3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Dnes existuje velké množství kolon s vysokou účinností separace, lišících se rozměry. Miniaturizace kolon vede ke snížení spotřeby mobilní fáze, ale tím také ke snížení průtoku, což může být problematické při spojení s prvkově selektivními detektory. V případě použití ICP-MS nebo AES-ICP je proto potřeba použít např. mikrokoncentrické nebo přímé zmlžovače pro zavádění vzorků s malými průtoky. Vyšší podíl organických látek v mobilní fázi pak také může způsobovat nestabilitu až zhášení plazmatu u těchto detekčních technik. Dalším negativním faktorem je usazování uhlíku na konusech a plazmové hlavici. To je možno částečně potlačit přidáním velmi malého množství kyslíku do proudu Ar pro účinnější rozložení organické fáze (Rychlovský, 2008).

### **Separace chemických forem rtuti chromatografií v nadkritické tekutině (SFC)**

Nadkritické tekutiny se využívají při extrakci (Supercritical Fluid Extraction, SFE) i jako mobilní fáze v chromatografii (Supercritical Fluid Chromatography, SFC). Extrakce nadkritickými tekutinami má své pevné místo mezi extrakčními metodami, zejména při analýze kontaminantů v půdě a rostlinném či živočišném

materiálu. Chromatografie s nadkritickými tekutinami je na rozdíl od SFE méně rozšířena a je využívána tam, kde GC a HPLC selhávají. Chromatografie v nadkritické tekutině představuje zajímavý kompromis mezi plynovou a kapalinovou chromatografií. Jejím velkým nedostatkem je nepříliš rozsáhlý výběr separačních systémů (Štulík et al., 2005).

### **Separace chemických forem rtuti pomocí kapilární elektroforézy (CE)**

Separace kapilární elektroforézou patří k vysoce účinným technikám, ale v porovnání s technikami chromatografickými je méně spolehlivá (Štulík et al., 2005).

CE je doplňková technika k chromatografickým separačním technikám zvláště v případech, kdy rychlost, vysoká účinnost a nízké objemy vzorků jsou vyžadovány. Mezi separačními technikami se jedná o relativně novou a stále se vyvíjející techniku. Na rozdíl od chromatografických technik u CE nedochází k žádným interakcím mezi vzorkem a stacionární fází (Kubáň et al., 2009).

Jako nejjednodušší cesta se zdá být použití přímé separace kationtů rtuti. Přímá separace je ale poněkud omezena rozpustností většiny separovaných specií ve vodě. V přímém separačním režimu jsou specie separovány jako kationty. Vzorky jsou zaváděny do separační kapiláry buď bez potřeby modifikace, nebo častěji je vyžadován organický modifikátor k separačnímu elektrolytu, nebo může být celá separace provedena v nevodném médiu (NACE). Detekce separovaných specií je prováděna technikami UV-VIS, citlivé amperometrické detekce nebo ICP-MS (Kubáň et al., 2009).

Nejběžněji používaný separační režim je separace specií rtuti v podobě aniontových komplexů po derivatizaci s vhodným komplexotvorným činidlem v obráceném EOF módu. Důvod pro derivatizaci je dvojitý. Za první, pokud se detekce provádí UV-VIS detektorem, díky derivatizaci dojde k výraznému zlepšení možností detekce jinak neabsorbovaných Hg specií. Za druhé, při použití záporně nabitých aniontových činidel se vytvoří negativně nabité komplexy a problém s nízkým nebo žádným nábojem kationtů je vyřešen. Pro derivatizaci se používají komplexotvorná činidla s SH- skupinou (L-cystein, 2-merkaptopnikotinová kyselina (MNA), merkaptooctová kyselina (MAA), merkaptopropionová kyselina (MPA), glutathion (GSH), dithizon a chelatony jako EDTA, NTA a nebo TTHA. Detekce se pak



nejčastěji provádí technikami UV-VIS, konduktometricky, ampérometricky nebo tandemovými technikami (Kubáň et al., 2009).

Použití technik CE založených na ICP (ICP-MS, ICP-OES) je nákladné na instrumentaci i provoz, což limituje uplatnění těchto technik pro rutinní speciální analýzy. Vhodnou alternativou k ICP by mohla být AAS. Výhody AAS spočívají v jednoduché konstrukci, snadné obsluze, nižších nákladech na vybavení a provoz a AAS dále nabízí dobrou citlivost a přesnost (Deng et al., 2009). Kromě CE-FHF-AAS, CE-ET-AAS, CE-FF-AAS byla pro biologický materiál (karas) ozkoušena Dengem et al. (2009) i tandemová technika CE-CVG-EQTF-AAS. Díky technice generování par (např. tvorba studených par nebo tvorba hydridů) může poklesnout detekční limit o 1 – 3 řády v porovnání s tradičními nebulizačními technikami, které jsou stále používány pro zvýšení citlivosti prvkové analýzy. Deng et al. (2009) dosáhl hodnot detekčních limitů  $0,035 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  pro methylrtuť a  $0,027 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  pro celkovou rtuť, s Rsd pod 4 %.

Mezi přednosti kapilární elektroforézy patří vysoká účinnost, rychlá analýza, možnost práce v odlišných módech, malá spotřeba činidel, široké uplatnění a snadná automatizace (Deng et al., 2008).

U CE ale ještě zdaleka nebyl vyčerpán její potenciál. Nebyl ještě studován vliv derivatizace a následné separace vytvořených komplexů na potenciální umělou transformaci chemických specií. Hlavní zájem byl nyní orientován na vývoj vhodné prekoncentrační techniky za účelem dosažení nízkých detekčních limitů ve vzorcích s obsahy stopového množství stanovovaného prvku. Další zaměření výzkumu by mohlo být orientováno na kvantifikaci specií rtuti v reálných vzorcích a na identifikaci potenciálních interferencí (Kubáň et al., 2009).

### **Nechromatografické separace specií rtuti**

Chromatografické nebo elektromigrační techniky jsou zpravidla preferovanějšími separačními technikami před nechromatografickými. Nicméně i jednoduché nechromatografické přístupy mohou být úspěšně využívány k separaci specií rtuti v daném vzorku. Nejběžněji získanými speciemi nechromatografickými cestami jsou především formy  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  (Uria a Sanz-Medel, 1998). Podmínkou nechromatografického stanovení je vhodně zvolený extrakční postup, díky kterému se získá extrakt s konkrétní specií či sumou konkrétních specií, které

lze stanovit vhodným prvkově specifickým detektorem, přičemž postup detekce se neliší od detekce celkové Hg.

Jedním z možných běžně používaných a snadno proveditelných nechromatografických přístupů pro získání specií Hg je extrakce kapaliny kapalinou (LLE), která byla prvně navrženo Westööm (1966, 1967) a dodnes je používána v mnoha modifikacích. Díky LLE lze snadno od sebe oddělit anorganické a organické specie rtuti. LLE se běžně používá ve spojení s halogenkyselinami a organickými rozpouštědly jako benzen, toluen,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  apod. a neselektivní detekce se obvykle provádí metodou CV-AAS nebo CV-AFS (Uria a Sanz-Medel, 1998). Určitou nevýhodou je náročná příprava vzorku k analýze zahrnující extrakci analytu homogenátu matrice do organického rozpouštědla a reextrakci z organické fáze např. vodným roztokem cysteinu (Koplík et al., 2007). Během extrakce do organického rozpouštědla a zpětné extrakce do vodné fáze dochází ke ztrátám těkavé specie rtuti DMHg (Leermakers et al., 2003).

Unikátní způsob nechromatografického stanovení specií Hg technikou SCF SPE v kombinaci s DMA-80 analyzárem popisují Han et al. (2003). Jako materiál pevné fáze je využito sulfhydrylové bavlněné vlákno (sulfhydril cotton fibre, SCF), které je schopno zadržet a zakoncentrovat stopové množství specií rtuti díky aktivní funkční sulfhydrylové skupině (R-SH), která vykazuje vysokou afinitu pro specie rtuti. Extrakční metoda pro speciaci rtuti z matrice (půda) vychází z mobility a toxicity rozmanitých specií rtuti. V první fázi jsou extrahovány nejmobilnější a nejtoxičtější specie rtuti zahrnující alkylrtuť a rozpustné anorganické specie rtuti. Z kyselých ethanolových extraktů v dalším kroku mohou být odděleny alkylspecie od rozpustných anorganických specií pomocí SCF-SPE-DMA-80. Anorganická rtuť zbývající v matrici po ethanolové extrakci může být dále separována na semi-mobilní a nemobilní frakce. Postup ethanolové extrakce, SCF-SPE separace a analýza analyzátozem DMA-80 je velmi snadný, rychlý a je slibným postupem budoucnosti.

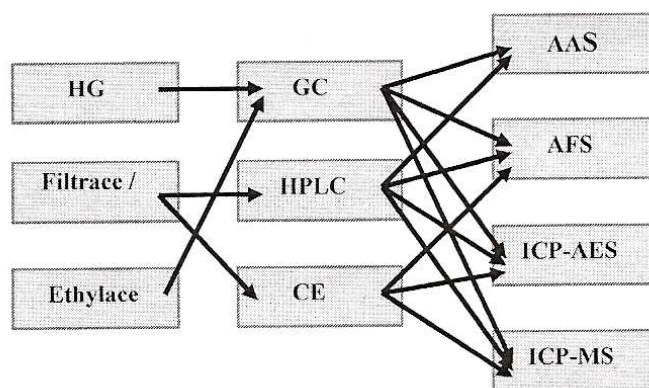
Další možnost nechromatografické separace specií spočívá ve využití iontoměničů. Delgado et al. (2007) a zvolili ke své práci iontoměnič aniontovou výměnnou pryskyřici Dowex M-41. Princip spočívá v adsorbci specií  $\text{Hg}^{2+}$  a  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  na pryskyřici, zatímco nenabitá specie  $\text{MeHg}^+$ , převážně ve formě  $\text{MeHgCl}$ , zůstává v roztoku. Pryskyřice není schopná zadržet část  $\text{Hg}^{2+}$  vyskytující se v neutrální formě jako  $\text{HgCl}_2$ . Díky této neadsorbované specii se může při použití tohoto postupu vyskytovat umělá methylace a může dojít k nadhodnocení  $\text{MeHg}^+$ .

### 3.6.2.8 Způsoby detekce specií rtuti

Dříve se ke stanovení chemických forem rtuti hojně používalo selektivní jednokrokové extrakce, selektivní redukce specií rtuti roztokem  $\text{NaBH}_4$  o různé koncentraci, nebo dvoukrokové redukce roztoky  $\text{SnCl}_2$  a  $\text{NaBH}_4$  ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií (CV-AAS) nebo atomovou fluorescenční spektrometrií (CV-AFS) (Houserová et al., 2006a; Houserová et al., 2006b).

V současné době se analýza chemických forem rtuti provádí kombinovanými (tandemovými) technikami, které využívají výkonné spojení účinné separační techniky (plynové chromatografie, vysoce účinné kapalinové chromatografie nebo elektroforézy) s vysoce citlivým prvkově, v některých případech i izotopově, selektivním detektorem a umožňují tak selektivně a většinou i velmi citlivě stanovit všechny přítomné chemické formy (Rychlovský, 2008; Houserová et al., 2006a). Toto spojení je realizováno buď přímým propojením výstupu separační techniky (plynová chromatografie – GC, vysoce účinná kapalinová chromatografie – HPLC; kapilární elektroforéza – CE, superkritická fluidní extrakce – SFE, extrakce kapalina – kapalina...) se vstupem prvkově selektivního detektoru, nebo je použit vhodný spojovací článek (*interface*). Často musí být toto spojení doplněno derivatizačním stupněm (generováním těkavých sloučenin – HG, ethylací, ...) buď před detekčním krokem, nebo ještě před separačním krokem (obr. č. 14) (Rychlovský, 2008).

Jako prvkově selektivní detektory jsou nejčastěji využívány přístroje pro atomovou spektrometrii (atomový absorpční spektrometr – AAS, atomový fluorescenční spektrometr – AFS, atomový emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem – AES-ICP, hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem – ICP-MS). Přímé propojení bez interface se nejčastěji týká spojení HPLC-AES-ICP a HPLC-ICP-MS, propojení přes příslušný interface pak ostatních metod. Tandemovými technikami, které se používají speciálně pro ultrastopovou speciální analýzu jsou spojení: GC-AFS; HPLC-AFS; HPLC-ICP-MS a GC-ICP-MS (Rychlovský, 2008).



**Obrázek č. 14:** Tandemové techniky pro speciální analýzu (Rychlovský, 2008)

### 3.6.3 Stanovení celkového obsahu rtuti (T-Hg)

Před vlastním stanovením celkového obsahu rtuti je obvykle třeba provést rozklad vzorku. Pro rozklad vzorku se nejčastěji používá úplná mineralizace. K mineralizaci jsou nejčastěji využívány silné minerální kyseliny - samotné a nebo v kombinaci se silnými oxidačními činidly (Issaro et al., 2009; Houserová et al., 2006a). Přehled příkladů možných činidel pro rozklad vzorku půdy nebo sedimentu podává tabulka č. 9.

V dalším kroku je nutné převést všechny specie rtuti do jedné formy. Vzhledem ke stabilitě specií rtuti i k formě potřebné pro vlastní stanovení jsou organické formy rtuti převáděny na rtuť anorganickou ( $\text{Hg}^{2+}$ ), která je stanovena podle způsobu detekce buď přímo, nebo výhodněji po redukci jako rtuť atomární (Houserová et al., 2006a).

Pro vlastní stanovení celkového obsahu rtuti ve vzorku se používají různé prvkově specifické detektory. Jako příklad lze uvést atomovou absorpční spektrometrii (AAS), atomovou fluorescenční spektrometrii (AFS), hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), optickou emisní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) apod. (viz tabulka č. 10).

**Tabulka č. 9:** Příklady mineralizačních činidel pro stanovení T-Hg v sedimentech a půdách

<i>Autor</i>	<i>Mineralizace</i>	<i>Redukční činidlo</i>	<i>Způsob detekce</i>	<i>Detekční limit (LOD)</i>
Bloom et al. (1997)	7 : 3 <b>HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	SnCl <sub>2</sub>	CV-AFS	0,005 ng.g <sup>-1</sup>
Brito a Guimarães (1999)	-	-	CV-AAS nebo γ-spektrometrie	-
Canário et al. (2007)	-	-	CV-AAS	-
Gaona a Valiente (2003)	-	-	ICP-OES	-
Han et al. (2003)	-	-	CV-AAS	-
Hojdová et al. (2008)	-	-	CV-AAS	-
Horvat et al. (1993)	5 ml konc. <b>HNO<sub>3</sub></b> + 2 ml konc. <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	SnCl <sub>2</sub>	GC-CV-AFS	0,2 ng.g <sup>-1</sup>
Houserová et al. (2007; 2006b)	-	-	CV-AAS	-
Liu et al. (2005)	-	NaBH <sub>4</sub>	SPE-FIAS-CV-AAS	0,05 µg.l <sup>-1</sup>
Margetínová et al. (2008)	-	-	CV-AAS	-
Martínez-García et al. (2007)	4,5 ml <b>H<sub>2</sub>O</b> + 10 ml konc. <b>HNO<sub>3</sub></b>	NaBH <sub>4</sub>	FI-CV-AAS	0,01 ng.g <sup>-1</sup> / 0,11 µg.ml <sup>-1</sup>
Maršálek et al. (2004)	-	-	CV-AAS	-
Mishra et al. (2005)	-	-	HG-AAS	-
Nevado et al. (2008)	9 ml 37% <b>HCl</b> + 3 ml 65% <b>HNO<sub>3</sub></b>	SnCl <sub>2</sub>	FI-CV-AFS	-
Rivaró et al. (2007)	4 ml (3 : 1) <b>HCl</b> : <b>HNO<sub>3</sub></b>	NaBH <sub>4</sub> i <b>SnCl<sub>2</sub></b>	CV-AAS	0,2 ng resp. 2,5 ng.g <sup>-1</sup> pro 0,4 g vz.
Santos et al. (2005)	1500 µl <b>HCl</b> : <b>HNO<sub>3</sub></b> (3 : 1) + <b>DDI</b>	NaBH <sub>4</sub>	CVG-ICP-OES	0,08 – 0,23 µg.g <sup>-1</sup> pro 20 mg vz.
	7,5 ml konc. <b>HCl</b> + <b>DDI</b>			
	1500 µl <b>DDI</b> + 150 µl 25% <b>TMAH</b>			
	0,5 ml 30% <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> + 7,5 ml konc. <b>HCl</b>			
	<b>1500 µl 5%</b> <b>K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b> + <b>2,5%</b> <b>NaOH</b> + <b>8,3 ml</b> <b>konc. HCl</b> + <b>DDI</b>			
	1500 µl <b>DDI</b> + 150 µl 25% <b>TMAH</b> + 7,5 ml konc. <b>HCl</b>			
1500 µl <b>DDI</b> + 1500 µl 0,1% <b>Triton X-100</b> + 7,5 ml konc. <b>HCl</b>				
Segade a Tyson (2003)	-	NaBH <sub>4</sub>	FI-CV-AAS	24 ng.l <sup>-1</sup>
Tomiyasu et al. (2006)	1 ml <b>DDI</b> + 2 ml roztoku 1 : 1 <b>HNO<sub>3</sub> : HClO<sub>4</sub></b> + 5 ml konc. <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	-	CV-AAS	0,02 ng
Tseng et al. (1998)	<b>HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	-	FI-ICP-MS	-
Žižek et al. (2008)	-	-	CV-AAS	-

### 3.6.3.1 Atomová absorpční spektrometrie

Nejběžnějším analytickým přístupem determinace celkového obsahu rtuti je atomová absorpční spektrometrie s generováním studených par (CV-AAS). Její atraktivita spočívá v jednoduchosti, citlivosti, snadné dostupnosti a relativně nízkých provozních nákladech (Rychlovský, 2008; Rivaro et al., 2007). Determinace rtuti pomocí CV-AAS v organismech a sedimentech vyžaduje rozklad vzorků a přeměnu veškeré rtuti na anorganickou rtuť ( $\text{Hg}^{2+}$ ) před její redukcí na elementární páry rtuti (Rivaro et al., 2007).

Pro detekci se používá AAS s plamenovou atomizací (F-AAS) nebo s křemennými atomizátory (QF-AAS). Citlivost plamenové AAS (F-AAS) je obecně poměrně nízká. Technika QF-AAS je na rozdíl od plamenové techniky velmi hojně využívána pro stanovení specií, které lze *on-line* převést na těkavé hydridy nebo atomární páry (As, Se, Sb, Hg, Cd, ...) (Rychlovský, 2008). Také stanovení rtuti AAS s elektrotermickou atomizací (ET-AAS) nemá velkou citlivost a neobejde se bez problémů (Houserová, 2005). Jako materiál atomizátoru se používají převážně různé modifikace grafitu (Černohorský a Jandera, 1997). Již při laboratorní teplotě dochází k redukcí  $\text{Hg}^{2+}$  na  $\text{Hg}^0$  uhlíkem a tím k úniku par rtuti z atomizátoru. Zvýšení citlivosti stanovení lze dosáhnout při použití Pd modifikátoru nebo křemenné kyvety (Houserová, 2005).

### 3.6.3.2 Atomová absorpční spektrometrie s termooxidačním stanovením vzorku

Pro stanovení rtuti byly vyvinuty speciální analyzátory. Nejdříve TMA-254 (Trace Mercury Analyser) a později AMA-254 (Advanced Mercury Analyser) české výroby firmy Altec (Černohorský a Jandera, 1997). Obdobným analyzátorem je DMA-80 (Direct Mercury Analyser) italské výroby (Maggi et al., 2009). Tyto analyzátory jsou určeny pro přímé stanovení obsahu rtuti v pevných a kapalných vzorcích bez potřeby chemické předúpravy (mineralizace) vzorku (<http://genesis.upce.cz/priloha/kalch-labobor1-tma>).

Principem je termooxidační rozklad vzorku s následným zachycením a nabohacením rtuti v amalgamátoru. Vzorek umístěný na spalovací lodičce z Ni nebo Pt (Komárek, 2000) je spálen v proudu kyslíku při teplotě 850-900 °C a spaliny jsou vedeny do katalytické pece vyhřáté na 650 °C, kde dojde k dokončení oxidace

a na bazických složkách katalyzátoru se zachytí oxidy síry a dusíku. Spaliny jsou dále transportovány proudem kyslíku do amalgamátoru (křemelina potažená zlatem), kde je selektivně zachycena rtuť a zbylé složky projdou přístrojem dále. Po nahromadění je rtuť vypuzena rychlým ohřevem do tzv. tandemových kyvet. Zde je měřena absorpce rtuti při 253,65 nm (Černohorský a Jandera, 1997).

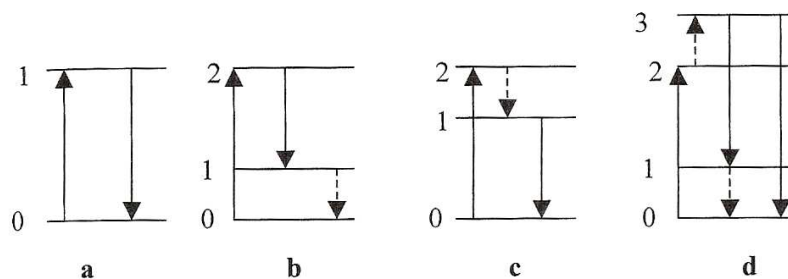
### 3.6.3.3 Atomová fluorescenční spektrometrie

AFS používá záření produkované čárovým nebo kontinuálním zdrojem k excitaci elektronů do vyšších energetických stavů a následně se měří fluorescenční záření vznikající při přechodu elektronu do nižšího energetického stavu. Základní typy fluorescenčních mechanismů shrnuje obrázek č. 15.

Nejčastěji se používá tzv. *rezonanční fluorescence*, kde fluorescenční záření má stejnou vlnovou délku jako záření budící (obr. 15a). druhým případem je tzv. *přímá čárová fluorescence* (obr. 15b), kdy se excitovaný elektron vrací na některý z vyšších energetických stavů. Třetím případem je tzv. *postupná fluorescence* (obr. 15c), kdy elektron nejprve přechází bezradiačním přechodem na nižší hladinu a teprve pak následuje radiační přechod. Jak druhý, tak třetí případ patří k tzv. Stokesovské fluorescenci, protože vlnová délka vzniklého fluorescenčního záření je delší než vlnová délka budícího záření. Zvláštním případem je tzv. *termicky asistovaná fluorescence* (obr. 15d), kdy excitovaný atom je vlivem termické energie vybuzen ještě do vyššího energetického stavu a vzniklé fluorescenční záření má kratší vlnovou délku než záření budící (tzv. Anti-Stokesovská fluorescence).

Intenzita vybuzeného fluorescenčního záření je závislá na intenzitě použitého budícího zdroje a detekční limit metody tak může být zvýšen použitím intenzivnějšího budícího zdroje. Intenzita fluorescenčního záření je v reálných systémech snižována kolizemi atomů s molekulami přítomnými v systému (tzv. zhášení fluorescence) (Černohorský a Jandera, 1997).

Nespornou výhodou metody AFS je její vysoká citlivost, která je srovnatelná s citlivostí ICP-MS, dosažená je však za zlomek provozních nákladů ICP. Atomový fluorescenční spektrometr se dnes používá jako prvkově selektivní detektor především pro stanovení specií hydridotvorných prvků (Rychlovský, 2008).



- a) rezonanční fluorescence
- b) přímá čárová fluorescence
- c) postupná fluorescence
- d) termicky asistovaná fluorescence

**Obrázek č. 15:** Schéma energetických přechodů pro jednotlivé typy AFS (Černohorský a Jandera, 1997)

### 3.6.3.4 Metoda generování studených par rtuti

Detekční techniky AAS a AFS dříve byly při stanovení obsahu rtuti nejčastěji používány v kombinaci s generováním studených par rtuti. Rtuť je jediný kov, který má za laboratorní teploty dostatečnou tenzi par (Komárek, 2000) a proto je možné za této teploty přímo měřit absorpci nebo fluorescenci (Houserová, 2005) odpovídající koncentraci volných atomů rtuti (Černohorský a Jandera, 1997).

Základní princip metody generování studených par je založen na redukcí dvojmocné rtuti  $\text{Hg}^{2+}$  přítomné v roztoku v iontové formě na elementární rtuť  $\text{Hg}^0$  redukčními činidly (Černohorský a Jandera, 1997). Redukci lze uskutečnit  $\text{SnCl}_2$  v kyselém prostředí, formaldehydem v alkalickém prostředí, kyselinou askorbovou (pH = 11), cínatanem sodným, hydrazínem nebo  $\text{NaBH}_4$  (Komárek, 2000). Nejčastěji se redukce provádí  $\text{SnCl}_2$  a  $\text{NaBH}_4$ . Rivaro et al. (2007) upřednostňují  $\text{SnCl}_2$  před  $\text{NaBH}_4$  pro redukci rtuti, protože činidlo  $\text{SnCl}_2$  je stabilnější a snadněji se připravuje.

Páry monoatomické rtuti vytvořené ve vyvíjecí nádobě jsou transportovány proudem vzduchu, argonu nebo dusíku do měřicí cely. Někdy je zapotřebí ještě sušící krok (Černohorský a Jandera, 1997). Páry rtuti obsahují vodní páru, příp. i kapičky vody, která se odstraní ve vysoušedlech, trubicích naplněných  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ , silikagelem nebo koncentrovanou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Komárek, 2000).

Ke stanovení nízkých koncentrací rtuti je vhodné zakoncentrování par rtuti zachycením v kyselém roztoku  $\text{KMnO}_4$ , na vrstvě aktivního uhlí, nebo amalgamací (Komárek, 2000) na amalgamátoru, který si lze představit jako křemelínu potaženou vrstvou zlata nebo stříbra, nebo jako speciálně konstruované síťkové těleso ze



zlatého drátku (Černohorský a Jandera, 1997). Po zakoncentrování za běžné teploty se amalgamátor zahřeje na cca 1000 °C a rtuť je vypuzena do měřicí cely (Černohorský a Jandera, 1997). Páry rtuti lze vyvíjet v cirkulačním, průtokovém, nebo průtokovém injekčním (FI) systému (Houserová, 2005).

Hlavním problémem při stanovení rtuti nejsou problémy během vlastní analýzy, ale úprava vzorku před analýzou. Aby redukce rtuti byla úplná, musí být rtuť ve vzorku přítomna v iontové formě, čehož je možné dosáhnout pouze dokonalou mineralizací vzorku. Ta je v případě rtuti velmi komplikovaná a často přináší velké chyby zaviněné ztrátami rtuti (otevřené mineralizační postupy), nebo adsorpcí rtuti na stěny mineralizační nádoby, což může vést k paměťovým efektům a následné kontaminaci vzorků s nízkým obsahem rtuti. Další problém může představovat znečištění použitých chemikálií (Černohorský a Jandera, 1997).

#### **3.6.3.5 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem**

Hmotnostní spektrometry s indukčně vázaným plazmatem jsou v současné době nejcitlivější prvkově selektivní detektory. Jejich hlavními přednostmi jsou multielementární měření, velmi nízké detekční limity pro stanovení většiny prvků, možnost zjištění izotopového zastoupení a technika *on-line* izotopového zředování. Obecným problémem je menší tolerance k vyšším obsahům solí a organických rozpouštědel v mobilních fázích a spektrální interference. Provozní náklady jsou velké (Rychlovský, 2008).

V komerčních přístrojích ICP-MS se běžně používají levnější kvadrupólové analyzátory s horším rozlišením a nižší citlivostí. Citlivost a rozlišení lze zvýšit použitím sektorového nebo průletového analyzátoru. Sektorový analyzátor je v nízkorozlišovacím modu asi dvakrát citlivější než kvadrupólový analyzátor. Většímu rozšíření spektrometrů s vysokým rozlišením (s potenciálně nižšími detekčními limity a nižším rozsahem interferencí) však brání jejich vysoká cena a drahý provoz (Rychlovský, 2008). Velice dobře se dá při determinaci specií zkombinovat s HPLC i GC chromatografií.

**Tabulka č. 10:** Výhody a nevýhody různých typů detekce (Vojtěšek et al., 2009)

Detekce	Výhody	Nevýhody
AAS	selektivita, ekonomicky nenáročný provoz, nízké LOD	nelze provádět simultánní víceprvkovou analýzu a analýzu iontových forem
AFS	selektivita, nízké LOD, široký lineární rozsah, jednoduchost, nízká cena instrumentace a ekonomicky nenáročný provoz	nelze provádět simultánní víceprvkovou analýzu a analýzu iontových forem
ICP-OES ICP-MS	rychlá, víceprvková analýza s extrémně nízkými LOD pro ICP-MS, malá spotřeba vzorku, široký lineární rozsah	vysoké pořizovací a provozní náklady, tvorba polyatomových iontů (pro ICP-MS), spektrální interference v argonové plazmě (pro ICP-OES)
UV/VIS	levná, jednoduchá a rychlá	vysoké LOD, nelze provádět simultánní víceprvkovou analýzu
CL	nízké LOD, široký lineární rozsah, automatizace, jednoduchost a nízká cena instrumentace	nízká selektivita, nelze provádět simultánní víceprvkovou analýzu
NAA	stanovení více prvků, nízké LOD	vysoké pořizovací náklady, nelze využít pro analýzu iontových forem
SV	nízké LOD, selektivita, stanovení iontových forem	použití speciálně modifikovaných elektrod
EDXRF	rychlá, víceprvková analýza, malá spotřeba vzorku	vysoké LOD
S-XRF	malý signál pozadí, nízké LOD	omezený počet urychlovačů

LOD – limit detekce; AFS – atomová fluorescenční spektrometrie; ICP-OES – optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem; ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem; UV/VIS – spektrometrie ve viditelné a ultrafialové oblasti; CL – chemiluminiscence; NAA – neutronová aktivační analýza; SV – stripovací voltametrie; EDXRF – energiově disperzní RTG-fluorescenční spektroskopie; S-XRF – synchrotronem indukovaná RTG-fluorescence

## 4. METODIKA

### 4.1 Postup čištění chemického nádobí

Veškeré chemické nádobí bylo řádně čisté. Po omytí saponátem a eventuelně denaturovaným lihem se nádobí opláchno demineralizovanou vodou a ponořilo se do zředěné  $\text{HNO}_3$  (20%, event. 10%) na alespoň 24 hodin a poté bylo znovu řádně opláchnuto proudem Milli-Q vody a 3x ponecháno v demineralizované vodě do druhého dne.

### 4.2 Použité chemikálie, referenční materiály, kolonky, přístroje

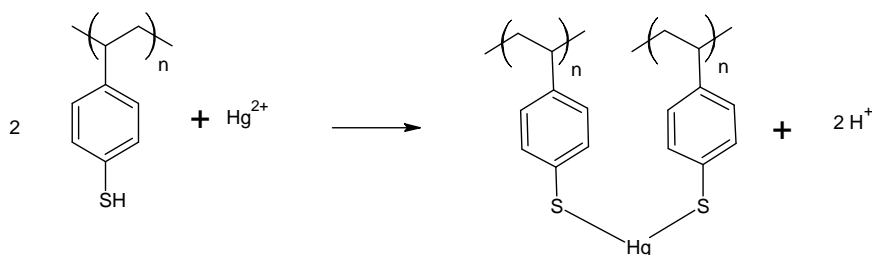
#### 4.2.1 Chemikálie

- dichroman draselný (suprapur, Merck, Darmstadt, Německo)
- hydroxid sodný (p.a., Penta, Chrudim, ČR)
- kyselina citrónová monohydrát (p.a., Lachema Brno, závod Neratovice)
- kyselina dusičná (65%, čistá, Penta, Chrudim, ČR) – „mycí“
- kyselina dusičná (suprapur, Merck, Darmstadt, Německo) – „konzervační“
- kyselina chlorovodíková (30%, ultrapur, Merck, Darmstadt, Německo)
- L-cysteiniumchlorid-monohydrát (Merck, Darmstadt, Německo)
- methanol (p.a., Penta, Chrudim, ČR)
- octan sodný (suprapur, Merck, Darmstadt, Německo)
- síran sodný (suprapur, Merck, Darmstadt, Německo)
- toluen (čistý, Merck, Darmstadt, Německo)
- toluen (p.a., Penta, Chrudim, ČR)
- Milli-Q element (ultračistá voda ze zařízení Millipore o měrném odporu  $> 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ )
- standard rtuti o známé koncentraci Hg
- konzervační činidlo – voda, 100  $\mu\text{l}$   $\text{HNO}_3$ , 50  $\mu\text{l}$   $\text{HCl}$  a 50  $\mu\text{l}$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  do 50 ml odměrné baňky

- 1% (v/w) roztok L-cysteinu byl připravován vždy čerstvý rozpuštěním 1 g chloridu L-cysteinu s 12,5 g bezvodého síranu sodného a s 0,775 g octanu sodného ve 100 ml Milli-Q vody.
  - Roztok 3M HCl s 0,2M kyselinou citrónovou a 50% methanolem byl připravován také čerstvý a to z 50 ml 6M HCl a z 50 ml 100% methanolu a 4,2028 g kyseliny citrónové.
- v Příloze č. 13, Tabulka č. 174 - Pozad'ové hodnoty koncentrace rtuti pro jednotlivé chemikálie

#### 4.2.2 Iontoměnič

- AMBERSEP<sup>TM</sup> GT 74 (Dov Chemical Company, Francie)
  - Je slabě kyselá katexová pryskyřice, nerozpustná v běžných rozpouštědlech, s vysokou selektivitou pro určité ionty kovů, např. Rh, Cu, Ag, Cd a Pb. Až na oxidující média se jedná o stabilní pryskyřici, která byla vynalezena pro vytažení rtuti z různých roztoků. Může být efektivně regenerována kyselinou chlorovodíkovou (<http://www.amberlyst.com/literature/us/GT74.pdf>).
  - Její unikátní thiolové funkční skupiny (viz obr. 16) činí z této pryskyřice zajímavý stavební kámen pro další funkční skupiny a může být proto použita pro selektivní odstranění i dalších kovů.
  - Je jediná rtuť odstraňující pryskyřice, která může být efektivně regenerována a reaktivována (<http://www.amberlyst.com/mercury.htm>).
  - Před vlastním použitím je třeba iontoměnič aktivovat, což bylo provedeno ponecháním potřebného množství pryskyřice v Milli-Q vodě po dobu minimálně 24 hodin.



**Obrázek č. 16:** Rovnice znázorňující mechanismus vychytávání rtuti funkčními SH skupinami (<http://www.amberlyst.com/mercury.htm>) na sloučenině 4-(sek-buty)benzen-1-thiol

### 4.2.3 Standardní referenční materiály

- BCR RM-580
  - Certifikovaný referenční materiál CRM-580 (sediment, dodavatel 2-Theta ASE, Český Těšín, ČR) s deklarovanými obsahy celkové rtuti (T-Hg)  $132 \pm 3 \text{ mg.kg}^{-1}$  a methylrtuti MeHgCl (jako  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ )  $75,5 \pm 3,7 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ .
- CRM č. 7001 - Lehká písčité půda s normálními obsahy analytů
  - Certifikovaný referenční materiál CRM 7001 (Light Sandy Soil – lehká písčité půda, dodavatel Analytika Co. Lta, Praha, ČR) s deklarovaným obsahem celkové rtuti  $0,087 \pm 0,006 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$  ([www.cmi.cz/download.php?wdc=664](http://www.cmi.cz/download.php?wdc=664)).
- CRM INCT-TL-1 – Tea Leaves
  - Certifikovaný referenční materiál CRM INCT-TL-1 – (Tea Leaves, dodavatel Institute of nuclear chemistry and technology, Varšava, Polsko) s deklarovaným obsahem celkové rtuti  $0,005 \pm 0,0007 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ .

### 4.2.4 SPE kolonky

- LiChrolut RP-18 (40-60  $\mu\text{m}$ ; Merck, Darmstadt, Německo)
  - Jedná se o sorpční minikolonky s vnitřním průměrem 5 mm, výškou sloupce sorbentu (oktadecylsilikagelu) 8,7 mm a o objemu sorbentu 0,17 ml. RP označuje systém reverzních fází (Tesařová et al., 1999).
  - LiChrolut kolonka byla navržena pro spolehlivou a rychlou extrakci v pevné fázi. Toho je dosaženo silnou, ale reverzibilní interakcí mezi analytem a povrchem stacionární fáze. RP-18 díky vhodné modifikaci povrchu dovolují nepolární extrakci ([http://www.merckchemicals.cz/lichrolut-spe/c\\_P1ub.s1LUYkAAAEWquAfVhTI?PageNumber=p1](http://www.merckchemicals.cz/lichrolut-spe/c_P1ub.s1LUYkAAAEWquAfVhTI?PageNumber=p1)).

### 4.2.5 Další pomůcky

- Glass microfibre filters typ GF/C, kruhový, průměr 55 mm, Whatman

#### 4.2.6 Přístroje

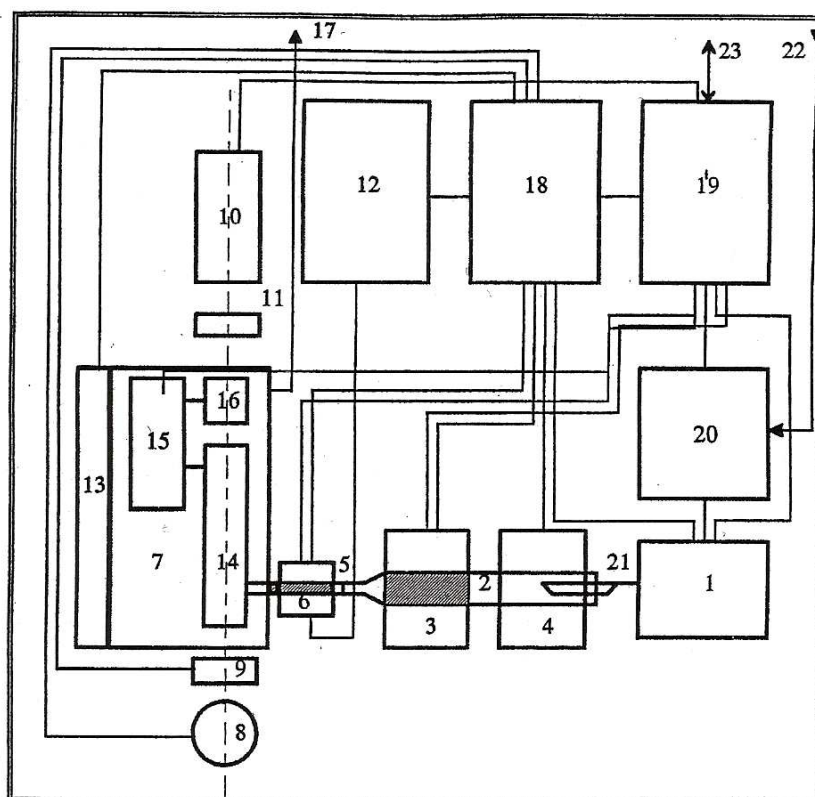
- analytické váhy (typ 412-12, max 120 g, KERN 770, Německo)
- atomový absorpční spektrometr AMA-254 (Altec, Praha, ČR)
- centrifuga (Sigma 2-5, typ 202/1, rotor 11030, ČR)
- lyofilizátor (typ ALPHA 1-4 LD, Christ, Osterode am Harz, Německo)
- třepačka (typ LT2, Kavalier, Votice, ČR)
- ultrazvuková lázeň (TESLA, Československo)
- vysokotlaké mikrovlnné zařízení (CEM, MDS 2000, USA)

##### ➤ Popis přístroje AMA-254

Advanced Mercury Analyser AMA 254 je jednoúčelový atomový absorpční spektrometr pro stanovení rtuti. Je určen pro přímé stanovení obsahu rtuti v pevných a kapalných vzorcích bez potřeby chemické předúpravy (mineralizace apod.). 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.

Blokové schéma přístroje je uvedeno na obrázku č. 17. Dávkovací zařízení 1 a dávkovací lodička 2 slouží k zavádění vzorku do přístroje. Vstupní část spalovací trubice 3 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, vyhřívaných 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 nádobka 15, zapojená mezi těmito dvěma kyvetami, je umístěna mimo optickou osu přístroje. Objem zpoždovací nádoby je delší než měřící kyveta 14. Nízkotlaká rtuťová výbojka 8 slouží jako zdroj záření. Může být zastíněna clonkou 9. Interferenční filtr 11, který izoluje spektrální čáru rtuti 253,65 nm, je součástí 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 19 obsahuje kromě číslicových obvodů A/D převodník a měřící 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.



1 dávkovací zařízení	9 clonka	17 vstupní kyslík
2 spalovací trubice	10 detektor	18 analogová elektronika
3 katalytická pec	11 interferenční filtr	19 mikro počítač 8051
4 spalovací pec	12 chladičí čerpadlo	20 regulátor průtoku kyslíku
5 amalgamátor	13 topení bloku měř. kyvet	21 dávkovací lodička
6 vypuzovací pec	14 delší měř. kyveta (2. rozsah)	22 vstup kyslíku
7 blok měřících kyvet	15 zpožďovací nádobka	23 komunikace s PC
8 rtuťová výbojka	16 kratší měř. kyveta (1. rozsah)	

**Obrázek č. 17:** Schéma přístroje AMA-254 (převzato z Manuálu k obsluze přístroje AMA-254)

Vzorek o známé navážce (či objemu) je umístěn na spalovací lodičku a povel z řídicího počítače je vnesen do spalovací trubice. Řízeným ohřevem spalovací pece je vzorek vysušen a poté v proudu kyslíku při teplotě 850 – 900 °C spálen (v případě nehořlavého vzorku je rtuť ze vzorku ohřevem uvolněna). Rozkladné produkty procházejí přes katalyzátor na bázi burelu ( $\text{MnO}_2$ ) (teplota je

nastavena na 750 °C), kde je dokončena jejich oxidace a jsou zachyceny látky kyselé povahy (halogeny, oxidy síry atd.)

Proudem kyslíku jsou produkty spalování dále vedeny přes amalgamátor, v němž se zachycuje selektivně rtuť. Protože rozkladné produkty obvykle obsahují vodní páru, je celá plynová cesta až po výstup z bloku měřících kyvet vyhřívána na 120 °C, aby se zabránilo kondenzaci vody.

Po dokončení rozkladu vzorku a stabilizaci teploty je změřeno zachycené množství rtuti. Nejprve je automaticky nastaveno zesílení signálového zesilovače a je provedena korekce na temný proud detektoru a automatické nulování pro měření absorbance. Poté je rtuť z amalgamátoru uvolněna krátkodobým ohřevem. Oblak rtuťových par je nosným plynem unášen přes delší měřící kyvetu (měřeno jako první pík, 1. rozsah 0,05 – 40 ng). Potom se prakticky veškerá rtuť shromáždí ve zpoždovací nádobce (minimum mezi píky) a z ní vstupuje do kratší měřící kyvety (2. rozsah 40 – 600 ng). To samé množství rtuti je tedy měřeno dvakrát s odlišnou citlivostí (poměr citlivosti první a druhé kyvety je přibližně 15 : 1), takže celkový dynamický rozsah je 0,05 – 600 ng Hg v jednom měření. Zároveň s ukončením vyhřívání amalgamátoru je spuštěno chladicí čerpadlo, které ochladí amalgamátor dostatečně rychle tak, aby následující měření mohlo být odstartováno bez zbytečného prodloužení. Veškerá data jsou vysílána do řídicího počítače a ovládacím programem převedena do formy přístupné uživateli.

AMA 254 může být spojena s automatickým dávkovačem kapalných vzorků ALS 254, který je vhodný k dávkování kapalných vzorků konzistence dovolující přesné pneumatické dávkování, či s automatickým dávkovačem pevných vzorků ASS 254 (<http://genesis.upce.cz/priloha/kalch-labobor1-tma>).

### **4.3 Stanovení celkové rtuti (T-Hg)**

Pro stanovení celkové rtuti (T-Hg) byl použit výše popsáný jed noučelový atomový absorpční spektrometr AMA-254. Ověření správnosti měření přístroje bylo provedeno na 2 certifikovaných referenčních materiálech a to na certifikovaném materiálu lehké písčité půdy s normálním obsahem analytů s označením CRM č. 7001 a s obsahem T-Hg  $0,087 \pm 0,006 \text{ mg.kg}^{-1}$  a na certifikovaném referenčním materiálu čajového listí s označením INCT-TL-1 s certifikovaným obsahem T-Hg  $0,005 \pm 0,0007 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Navážka se pohybovala mezi 10 – 100 mg pevného



materiálu (sediment, půda, čaj; v podobě sušiny) a správnost měření byla testována pro navážky - 10, 20, 50 a 100 mg. Výsledky jsou uvedeny v Tabulkách č. 171 - 173 v Příloze č. 12, v Tabulkách č. 163 - 165 v Příloze č. 10 a na Obrázcích č. 81 - 83 v Příloze č. 11.

Množství vzorku nanášené na lodičku bylo u reálných vzorků voleno podle aktuálního obsahu T-Hg ve vzorku a bylo uzpůsobeno tak, aby došlo k přístrojovému odečítání hodnot absorbance v oblasti rozložení prvního píku. Pevný materiál se stanovoval přímo bez potřeby předúprav např. mineralizace. Vzorek byl na lodičku nanášen manuálně. Časy rozkladu, sušení a vypuzování vzorku byly použity podle doporučení výrobce - 10, 120 a 45 s.

#### **4.4 Stanovení sumy organických forem rtuti (orgHg)**

##### **4.4.1 Extrakce v systému kapalina-kapalina (LLE)**

Jedná se o klasický typ extrakce původně navržený Westööm pro extrakce organické Hg z biologických materiálů (Westöo, 1966; Westöo, 1967), který je v současné době používán v mnoha modifikacích.

K extrakci byla použita modifikovaná metoda pro stanovení MeHg navržená Maggim et al. (2009). Minimálně 3x byl navážen cca 1 g standardního referenčního materiálu CRM-580. Každý vzorek byl nasypán do 50 ml polypropylenové kyvety se šroubovacím uzávěrem a byl hydrolyzován 10 ml  $6 \text{ mol.l}^{-1}$  HCl. Ke každým třem vzorkům byl přiřazen 1 blank. Vzorky včetně blanku byly ponechány 5 min na třepačce a dále 10 min centrifugovány v odstředivce při 2400 rpm. Následně z nich byl oddělen supernatant dekantací a potom zfiltrován na GF/C filtru.

Do kyselým loužením upraveného materiálu bylo přidáno 20 ml toluenu a vzorky včetně blanku byly opět třepány (20 min) a centrifugovány (20 min při 2400 rpm). Toluénová organická vrstva byla poté soustředěna do čisté 50 ml polyethylenové vzorkovnice. Procedura s extrakcí toluénem byla následně ještě jednou zopakována, ale jen s 15 ml toluenu.

Spojené organické extrakty byly vystaveny dvojité zpětné extrakci s 6 ml 1% vodného roztoku L-cysteinu. Aby se zvýšil výtěžek orgHg, byl toluénový extrakt po první zpětné extrakci L-cysteinem znovu 20 minut třepán a 10 minut centrifugován

při 2400 rpm. Cysteinová fáze byla použita pro stanovení orgHg atomovým absorpčním spektrometrem.

#### **4.4.2 Extrakce v systému kapalina-kapalina s mikrovlnným ohřevem**

K rozkladu vzorku byla opět použita metoda pro stanovení MeHg podle Maggiho et al. (2009). Pro extrakci standardního referenčního materiálu CRM-580 bylo použito vysokotlaké mikrovlnné zařízení CEM-2000. Postup pro rozklad vzorku sedimentu MAE byl následující: Do speciálních uzavíratelných teflonových nádobek (110 ml) bylo naváženo 2x po cca 1 g CRM-580 (s přesností na 4 desetinná místa) a přidáno 10 ml 6M HCl. K tomu byl zhotoven jeden blank. Uzavřené nádoby se vložily do mikrovlnného zařízení a roztoky v nich byly vystaveny mikrovlnám. Pro vyluhování byl zvolen přednastavený program „waste water“ s předdefinovaným časem 10 minut, s 50% výkonem (1000 W) a teplotou bodu varu použité 6M HCl.

Následoval stejný postup jako při extrakci v systému kapalina-kapalina (viz kapitola 4.4.1), při kterém se opět využilo dvojité extrakce do toluenu a následovně dvojité zpětné extrakce vodným roztokem L-cysteinu.

#### **4.4.3 Extrakce tuhou fází (SPE)**

Za nejvhodnější extrakční činidlo pro extrakci organických forem rtuti (orgHg) ze sedimentů je podle Margetínové et al. (2007) považována směs obsahující 3M HCl + 0,2M kyselinu citrónovou + 50% methanol. pH extraktu bylo upraveno pomocí NaOH na hodnotu 3. Kyselina citrónová maskuje vyextrahované železitě ionty a zabraňuje tak vysrážení hydroxidu železitého při úpravě pH.

K naváženému cca 1 g sedimentu CRM-580 bylo přidáno 10 ml roztoku 3M HCl + 0,2M kyseliny citrónové + 50% methanol. Společně s blankem byl takto předupravený vzorek 10 minut třepán na třepačce a 10 minut centrifugován při 3500 rpm. Poté byl filtrací získán konečný extrakt vhodný pro práci s kolonkami.

Kolonky byly nejprve kondicionovány promytím methanolem (4x po 2 ml CH<sub>3</sub>OH) a stejným množstvím deionizované vody. Poté bylo do první kolonky nadávkováno 2,5 ml extraktu blanku a do druhé 2,5 ml extraktu vzorku. Kolonky byly následovně cca 15 minut vysoušeny filtrací za sníženého tlaku. Nakonec se

kolonky vymyly methanolem (3x po 2 ml). Protože kolonky jsou stabilní od pH > 3, bylo nutné upravit pH extraktu pomocí roztoku NaOH.

#### **4.4.4 Extrakce vzorků s použitím iontoměniče**

Pro stanovení sumy orgHg byl použit obdobný postup jaký použil Delgado et al. (2007). Do polyethylenových vzorkovnic bylo naváženo cca po 1 g sedimentu (s přesností na 4 desetinná místa) CRM-580 a cca po 5 g aktivovaného iontoměniče. Na rozdíl od výše citovaného autora byl použit jiný typ iontoměniče a to AMBERSEP<sup>TM</sup> GT 74, protože původní doporučený Dowex M-41 se již nevyrábí. Dále bylo do polyethylenových vzorkovnic přidáno po 10 ml 2M HCl. Ke každé sadě vzorků byl opět zhotoven jeden blank. Upravené vzorky včetně blanku byly 5 minut třepány na třepače a poté 10 minut centrifugovány v odstředivce při 2400 rpm. Nakonec byl extrakt zfiltrován a filtrát byl připraven ke změření na přístroji AMA-254.

### **4.5 Analýza reálných vzorků**

#### **4.5.1 Lokality**

##### **4.5.1.1 Charakteristika vodní nádrže Jordán**

Údolní nádrž Jordán je nejstarší údolní nádrž ve střední Evropě. Byla vybudována roku 1492 a primárně sloužila jako zásobárna pitné vody pro město Tábor. Vznikla přehrazením Košínského potoka, známého rovněž pod jménem Tismenický. Postupem času byla využívána i pro chov ryb, avšak nadměrné rozměry nádrže neposkytovaly k tomuto účelu dobré podmínky. Protože vypouštění nádrže trvalo 4 dny, ale napouštění až půl roku a ani výnosy ryb nebyly vysoké, od roku 1889 slouží tato nádrž pouze ke sportovnímu rybolovu. Dnes navíc plní i rekreační funkci.

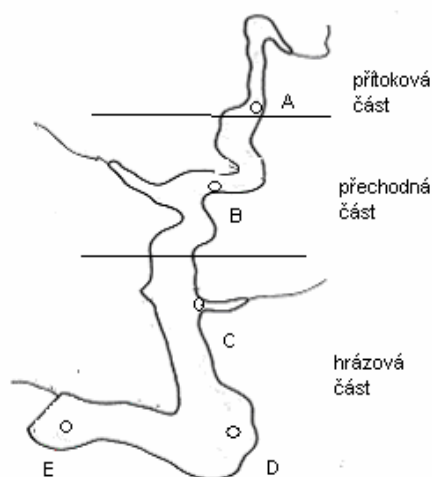
Nádrž Jordán leží cca 424 m n. m. Velikost zatopené plochy je téměř 52 ha. 18 m vysoká hráz zadržuje 2,8 mil. metrů krychlových vody, která dosahuje v některých místech až 12,5 m hloubky. Po hrázi vede frekventovaná silnice první třídy spojující Prahu s Českými Budějovicemi. Roku 1981 se začal stavět obchvat

města Tábora a v roce 1991 byl přes Jordán postaven nový silniční most. Pod hrází se nachází sádka a štíčí líheň.

Pod mostem hráze vytéká z Jordánu přepad (Jordánský potok), který těsně za hrází překonává skalní stupeň 18 m vysoký a tvoří zde tzv. Jordánský vodopád. V místech, kde začíná vzduť Košínského potoka, byla u osady Náchod vybudována malá přehrada, za níž vznikla menší vodní nádrž zvaná Malý Jordán (<http://www.jiznicechy.org/cz/index.php?path=ost/jordan.htm>).

Nádrž Jordán má dva vedlejší odtoky, dva vedlejší přítoky (Čekanický a Zemědělský potok) a jeden přítok hlavní (Košínský potok od Malého Jordánu). Povodí nádrže Jordán na Košínském potoce leží v Táborské pahorkatině na pomezí středočeského a jihočeského kraje. Plocha povodí je cca 80 km<sup>2</sup> a je zemědělsky hojně využívána. Zemědělství, ale také komunální odpadní vody mají za následek eutrofizaci Jordánu zejména fosforem. Proto jsou v praxi zaváděna různá opatření, která by snížila vnější přísun fosforu do nádrže (Hejzlar, 2002).

V některých částech povodí se ve zvýšené míře projevují důsledky vodní eroze. To se promítá do zrnitostního složení sedimentu. Charakter sedimentu uloženého na dně odpovídá průtočnosti nádrže. V přítocích se nachází písčitohlinitý až jílovitohlinitý sediment, který je často překryt hrubšími frakcemi a místy je také obsažen určitý podíl organické hmoty. U hráze se nachází převážně homogenní jílovitý sediment (Gergel, 2004).



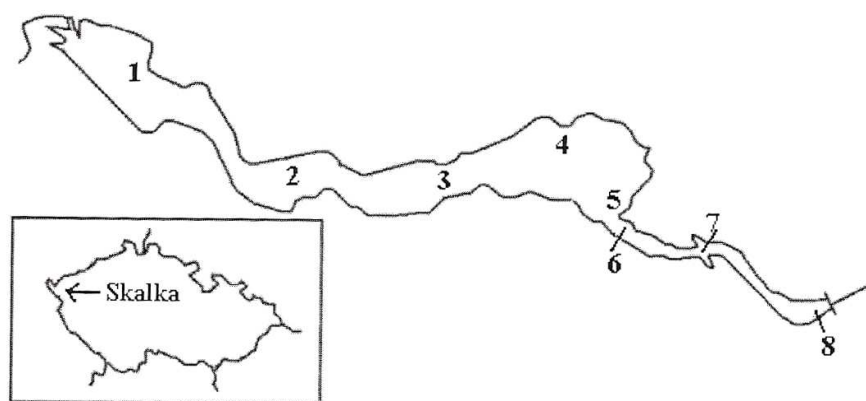
**Obrázek č. 18:** Místa odběrů sedimentu z nádrže Jordán (Kutná, 2005)

#### 4.5.1.2 Charakteristika vodní nádrže Skalka

Údolní nádrž Skalka leží v západních Čechách na řece Ohři u města Cheb v těsné blízkosti hranice se Spolkovou republikou Německo. Stavba vodního díla byla zahájena roku 1962 a v roce 1964 byla přehrada uvedena do provozu. Rozprostírá se na ploše 378 ha. Je spravována státním podnikem Povodí Ohře. Hráz je kamenitá. Na její stavbu byl použit chebský fylit. Nádrž je charakterizována jako průtočná, hlavními přítoky jsou řeky Ohře a Reslava. Hlavní význam vodního díla Skalka spočívá v regulaci průtoku v řece Ohři, v částečné ochraně před povodněmi a k likvidaci následků havarijního zhoršení jakosti vody v Ohři. Vedlejšími účely jsou výroba elektrické energie, rekreace včetně vodních sportů a sportovní rybolov (Maršálek et al., 2004; <http://absolventi.gymcheb.cz/2008/mihoutk/SOC%20oblasti.html>).

Řeka Reslava a údolní nádrž Skalka byly několik desítek let znečišťovány odpadními vodami obsahujícími rtuť vypouštěnými chemickou továrnou v Marktredwitz (SRN) vyrábějící technické chemikálie a přípravky na bázi rtuti. Továrna byla v provozu od roku 1788 do roku 1985, kdy byla uzavřena. Odpadní vody ústily nejprve do malé říčky Kösseine, odtud se dále dostávaly do řeky Reslavy a následně do Ohře. Po dokončení výstavby nádrže Skalky se rtuť začala ukládat v jejích sedimentech a transport rtuti dále po proudu byl výrazně utlumen. Po sanaci chemické továrny Marktredwitz byly do roku 1994 vytěženy i kontaminované sedimenty z říčky Kösseine a začalo se s odtěžováním kontaminovaných zdrží na Reslavě. Tyto sanační práce způsobovaly nárazové zvýšení koncentrace rtuti v sedimentech v Reslavě (Maršálek et al., 2004; <http://absolventi.gymcheb.cz/2008/mihoutk/SOC%20znecisten.html>).

Bioindikátorem přítomnosti rtuti v nádrži jsou také ryby, především dravé ryby obsahují vyšší koncentrace rtuti, než je požadovaný limit pro lidskou konzumaci. Z tohoto důvodu byl uveden v platnost zákaz konzumace dravých ryb odchycených v nádrži Skalka.



**Obrázek č. 19:** Mapa údolní nádrže Skalka. Pozice míst odběru vzorků sedimentů: 1- břeh u říčního km 250, 2- u kostela v Pomezí, 3- u Cetnova (říční km 247), 4- u Vlčích jam, 5- u Skály proti kempu, 6- pod kempem, 7- u dvou zátok, 8- u hráze (říční km 243 – u limnigrafu) (Maršálek et al., 2004)

## 4.5.2 Odběr, úprava a uchovávání vzorků z jednotlivých lokalit

### 4.5.2.1 Odběr, úprava a uchovávání sedimentu z nádrže Jordán

V srpnu 2004 byly jednorázově odebrány předchozí diplomantkou Michaelou Kutnou sedimenty z vodní nádrže Jordán za pomoci pracovníků HBÚ AV ČB v Českých Budějovicích. Sediment byl odebrán z lodi pomocí gravitačního odběráku ve třech různých lokalitách nádrže, a to v přítokové části před novým mostem (A), v přechodné části ve středu nádrže za mostem (B) a v části hrázové u sladovny (D) (viz obr. č. 18). Vzorky z těchto odběrových míst byly odebrány vždy dvakrát (ve výsledcích jsou odlišeny číslicí – A1, A2 atd.). Ke smísení vzorků nedošlo. Dále byl odebrán jeden vzorek sedimentu z nejhlubšího místa nádrže pod hrází (E) a z tzv. Čekanické zátoky (C) (viz obr. č. 18), kam byly v minulosti vyváženy kaly. Podrobnější údaje jsou uvedeny v práci Kutné (2005).

Odebrané sedimenty byly převezeny v plastových sondách do laboratoře. Sediment byl nejprve popsán a poté nařezán po 5 centimetrech. V horní vrstvě sedimentu (6 cm) byla viditelně oddělena svrchní 3 cm vrstva od další, pravděpodobně povodňové vrstvy sedimentu. Aby zůstala neporušená a oddělená pro následnou analýzu, byla tato horní vrstva nařezána po 3 cm. Nařezané vzorky byly uloženy do plastových kelímků.

Vzorky byly sušeny v klasické horkovzdušné sušárně při teplotě 50°C do konstantní hmotnosti. Vysušené vzorky pak byly zhomogenizovány drcením

v porcelánové misce a přesévány přes plastová síta, aby byla získána granulace částic o velikosti menší než 1 mm (Kutná, 2005). Takto upravené vzorky byly až do současnosti uchovány ve skladu vzorků ve tmě, suchu a laboratorní teplotě.

#### **4.5.2.2 Odběr, úprava a uchovávání sedimentů z nádrže Skalka (2003)**

Odběr sedimentů z vodní nádrže Skalka byl proveden dřívějším diplomantem Zdeňkem Soukupem v srpnu 2003. Sedimenty byly vzorkovány od začátku vzduť nádrže (říční km Ohře 250) na osmi stanovištích po cca 1 km, až k limnigrafu u hráze (říční km 243) (viz obr. č. 19). Na každém stanovišti byl vždy připraven směsný vzorek ze třech vpichů gravitační sondy – ze 153 sond tak bylo získáno 51 směsných vzorků sedimentu dělených po 5 cm (Maršálek et al., 2004; Soukup, 2004).

Čerstvé vzorky byly až do zpracování uchovány ve vzduchotěsně uzavřených polyethylenových kelímcích. Následně byly vzorky sedimentů homogenizovány, zamraženy a vysušeny lyofilizací. Homogenizovány a prosévány byly tak, aby veškerý materiál měl granulaci menší než 1 mm. Ze vzorku byly odstraněny jen evidentně nepatřící příměsi jako kameny, větvičky apod. (Soukup, 2004). Takto upravené vzorky byly až do současnosti uchovány ve skladu vzorků ve tmě, suchu a laboratorní teplotě.

#### **4.5.2.3 Odběr, úprava a uchovávání sedimentů z nádrže Skalka (2010)**

Podruhé byl odběr sedimentů z vodní nádrže Skalka proveden v červenci 2010 současným diplomantem Zbyňkem Millerem a ing. Jaroslavem Švehlou, CSc. Odběrem byly získány 3 profilové sondy přímo z nádrže Skalka s označením SK1, SK2 a SK3 a další vzorky včetně vzorků z řeky Ohře pod nádrží s označením O 132/1 – O 132/6.

Odebrané vzorky byly popsány a uloženy do polyethylenových kelímků a následně zamraženy. Poté byly lyofilizovány a homogenizovány. Zlyofilizovaný vzorek byl nejprve rozdrčen pomocí tloučku v třecí misce na menší velikost částic a byl zbaven hrubých a nepatřičných příměsí (kameny, větvičky...) a nečistot. Takto upravený vzorek byl postupně prosíván a opětovně drcen tak až byl získán homogenní materiál velikosti částic menší než 0,5 MESH vhodný pro vlastní laboratorní analýzu.

#### 4.6 Vyhodnocení dat

Základní statistické zpracování a vyhodnocení dat bylo provedeno v programu Microsoft Excel xp. Studentův test byl proveden v programu Statistica verze 9 pomocí statistického testu ANOVA (analýza variací). Pro výpočet z-skóre byl použit vzorec doporučený Střediskem pro posuzování způsobilosti laboratoří

ASLAB (Bučková et al., 2007) ve tvaru: 
$$\frac{|x_{nam.} - x_{cert.}|}{\frac{Sd_{cert}}{\sqrt{n}}}$$

$x_{nam.}$  .....průměrná hodnota naměřené orgHg

$x_{cert.}$  .....průměrná certifikovaná hodnota orgHg

$Sd_{cert.}$ .....směrodatná odchylka certifikované hodnoty orgHg

$n$ .....počet měření



## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Stanovení celkové rtuti

Z výsledků stanovení T-Hg v certifikovaném vzorku půdy CRM LSS 7001 (viz Příloha č. 10 Tab. č. 81, 82; Příloha č. 12 Tab. č. 171, 172 a Příloha č. 11 Obr. č. 81, 82) a v certifikovaném vzorku čajových lístků CRM ICT-TL-1 (viz Příloha č. 10 Tab. č. 83; Příloha č. 12 Tab. č. 173 a Příloha č. 11 Obr. č. 83) vyplývá jejich nezávislost na navážce. Tento certifikovaný vzorek půdy byl zvolen záměrně pro jeho relativně nízký obsah T-Hg ( $0,087 \pm 0,006 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), který způsobuje přijatelnou kontaminaci přístroje („paměťové efekty“). Na obou přístrojích AMA-254 bylo dosaženo přijatelné shody naměřené a certifikované hodnoty (82,89 % pro přístroj AMA č. 2 a 87,31 % pro AMA č. 1). CRM ICT-TL-1 obsahuje řádově nižší obsah T-Hg než výše zmíněný vzorek certifikované půdy. I u CRM ICT-TL-1 bylo dosaženo přijatelné shody naměřené a certifikované hodnoty (116,20 % pro přístroj AMA č. 1) a také z hlediska z-skóre dle ASLAB je výsledek vyhovující. Z výpočtu shody i z-skóre byla u CRM ICT-TL-1 vyjmuta hodnota naměřené T-Hg pro navážku 100 mg. Tato hodnota byla značně nadhodnocená. Je nevyhodnotitelná a odlišuje se od ostatních hodnot mimojiné podivným tvarem píku, který začíná být patrný už v 7. sekundě čtení. Při normálním načítání vzorku se pík začíná objevovat až v 9. sekundě čtení. Tento problém by mohl mít příčinu v opotřebením katalytické trubice.

### 5.2 Metodiky stanovení organických forem rtuti

#### 5.2.1 Extrakce v systému kapalina-kapalina

Prvotní zkouška této klasické extrakční techniky byla provedena na historickém vzorku sedimentu odebraném z rybníku Naděje (viz Příloha č. 2 Tab. č. 22a - 22e) (13 km severně od Třeboně) v letech 1993 - 1995 v rámci komplexního monitorování těžkých kovů v ekosystému řeky Lužnice a rybníční soustavy Naděje společně s dalšími převážně biologickými vzorky (Pokorný et al., 2002). Získaný cysteinový extrakt, který obsahoval pouze organické formy rtuti, byl změřen na přístroji AMA-254. Na lodičku se manuálně pipetou nanoslo 50  $\mu\text{l}$  cysteinového extraktu a časy sušení, rozkladu a vypuzování vzorku byly nastaveny na 35, 120 a 45

s. Hodnoty Hg byly stanoveny i v ostatních frakcích (viz Příloha č. 2 Tab. č. 22a - 22c) a zároveň byly zvoleny optimální podmínky dávkovaného množství a časů sušení, rozkladů a vypuzování vzorku pro jednotlivé frakce, jak je uvedeno v Tab. č. 11.

**Tabulka č. 11:** Optimální podmínky pro měření na AMA-254

Frakce	Dávkované množství	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]
<b>HCl frakce</b>	30 µl	35, 120, 45
<b>Toluenová frakce</b>	30 µl	60, 150, 45
<b>Cysteinová frakce</b>	50 µl	35, 120, 45
<b>Reziduální frakce</b>	50 mg	10, 120, 45

Největší problém představovala optimalizace času sušení, rozkladu a vypuzování vzorku pro toluenovou frakci. Tato frakce byla značně těkavá a při nesprávně zvolených časech by mohla vyvolat explozi uvnitř analyzátoru a tím poškodit spalovací trubici. Toto riziko bylo eliminováno prodloužením doby sušení a rozkladu na 60, resp. 150 s. Protože se toluenová fáze velice rychle odpařovala, před nadávkováním vzorku bylo třeba počkat, dokud lodička nevychladla na pokojovou teplotu. Také se osvědčilo použití zeolitu, který byl schopný toluenovou frakci adsorbovat do sebe a tím ještě více zpomalit její odpařování na dostatečně dlouhou dobu. Další problém při použití toluenu spočíval v jeho relativně vysokém obsahu rtuti a před vlastní analýzou bylo nutné provést destilaci. Při re-destilaci ale opět došlo ke zvýšení obsahu rtuti v toluenovém destilátu. Příčinou tohoto jevu mohla být buď kontaminace nebo zakoncentrování rtuti v menším objemu destilátu toluenu.

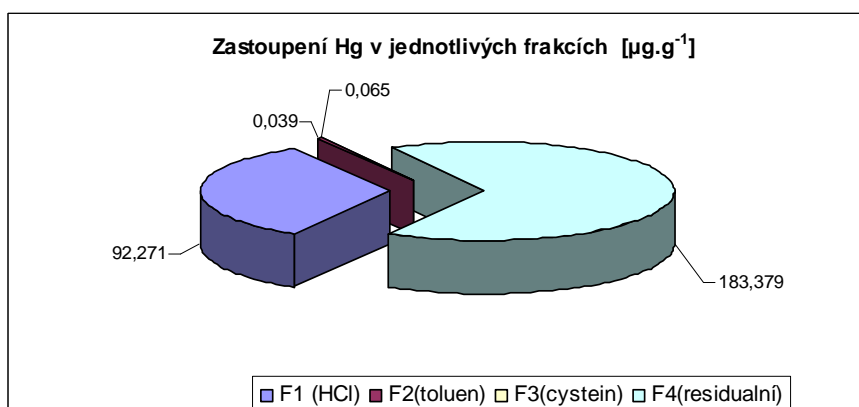
Problém se vyskytl i při analyzování cysteinové frakce. Na dně zkumavek se téměř okamžitě začala tvořit bílá sraženina, která musela být těsně před analýzou na AMA-254 rozpouštěna v ultrazvukové vodní lázni. Sraženina byla zřejmě příčinou vysokého rozptylu. Díky nestabilitě cysteinového extraktu bylo vyžadováno okamžité stanovení orgHg v této frakci.

Z důvodu nízkého obsahu celkové rtuti a z důvodu vysoké koncentrace pozadí použitých chemikálií (viz Příloha č. 13) ale byla hodnota blanku v cysteinové frakci vyšší než hodnoty získané měřením cysteinového extraktu vzorku sedimentu

s organickou formou Hg. Detekční limit při navážce  $\pm 1$  g sušiny sedimentu z Naděje byl nedostatečný.

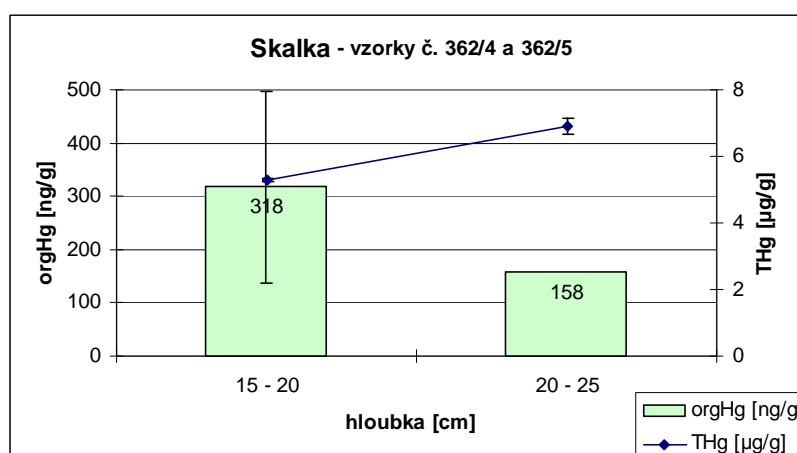
Správnost stanovení byla testována na certifikovaném referenčním materiálu pro sedimenty CRM-580 s certifikovanou hodnotou methylrtuti ve formě MeHgCl (jako  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ) =  $75,5 \pm 3,7 \mu\text{g.kg}^{-1}$  (viz Příloha č. 2 Tab. č. 23a - 23e, 26). Návratnost se pohybovala kolem  $86,44 \pm 16,63 \%$ . Z hlediska shody je výsledek přijatelný, nebyla-li překročena hraniční hodnota difference 20 %. Hodnota z-skóre vypočítaná dle ASLAB odpovídala -5,00, což dle ASLAB není vyhovující. Přijatelný výsledek pro z-skóre by byl takový, který se pohybuje v rozmezí od  $<-2; +2>$ . Tento nepříznivý výsledek z-skóre byl dán zřejmě okolnostmi a nemožností opakovat analýzu.

Detekční limit vypočítaný jako trojnásobek směrodatné odchylky všech blanků cysteinové fáze pro dávkování 50  $\mu\text{l}$  při použití časů sušení, rozkladu a vypuzování vzorku 35, 120 a 45 s odpovídal hodnotě  $15,59 \text{ ng.ml}^{-1}$ , mez stanovení vypočítaná jako desetinásobek směrodatné odchylky všech blanků odpovídala hodnotě  $51,97 \text{ ng.ml}^{-1}$ . Pro úplnost postupu byly změřeny obsahy Hg i v ostatních frakcích, které v součtu dávaly 208,84 % T-Hg vzhledem k certifikované hodnotě. To zřejmě svědčí o pravděpodobných kontaminacích během extrakčních kroků. (viz Obr. č. 20 + Tab. č. 23e v Příloze č. 2) Z níže uvedeného grafu je zřejmé, jak nepatrnou část tvoří organické formy rtuti v daném materiálu. Z důvodu odečítání hodnot absorbance z oblasti prvního píku bylo upraveno dávkované množství pro HCl frakci z 30  $\mu\text{l}$  na 10  $\mu\text{l}$ .



**Obrázek č. 20:** Zastoupení rtuti v jednotlivých frakcích sedimentu CRM-580 při extrakci v systému kapalina-kapalina

Nakonec byla tato extrakční technika použita pro stanovení organické rtuti ve dvou reálných vzorcích sedimentů odebraných z nádrže Skalka - SK 362/4 a SK 362/5 (viz Příloha č. 2 Tab. č. 24a - 24e, 25a - 25e, 27; Obr. č. 21 a 31, 32 v Příloze č. 2). Z výsledků znázorněných na Obr. 21, 31, 32 je zřejmé, že obsah T-Hg na lokalitě Skalka z r. 2003 se zvyšuje do větší hloubky sedimentu, avšak obsah orgHg klesá téměř až na 1/3. Tyto výsledky byly získány především pro ověření metodiky a pro srovnání s dřívějšími výsledky získanými před 7 lety, se kterými jsou pro T-Hg v dobré shodě, ale pro orgHg v dobré shodě nejsou, jak je uvedeno v následující kapitole 5.4.1 (Maršálek et al., 2004; Soukup, 2004).



**Obrázek č. 21:** Naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  za použití extrakce kapaliny kapalinou a T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro vzorky sedimentu z nádrže Skalka č. 362/4 a 362/5

### 5.2.2 Mikrovlnná extrakce v systému kapalina-kapalina

Rozdíl od klasické extrakce kapaliny kapalinou spočíval v nahrazení třepačky vysokotlakým mikrovlnným zařízením CEM - 2000. 1 nádoba s blankem a 2 extrakční nádoby s CRM-580 a 10 ml 6M HCl byly podrobeny mikrovlnné extrakci přednastaveným programem pro „waste water“ (odpadní vody) s parametry - časem 10 min, výkonem 1000 W a teplotou odpovídající bodu varu směsi. Pro obsah orgHg byla opět určující cysteinová frakce.

Správnost stanovení byla testována na CRM-580 s certifikovanou hodnotou methylrtuti  $75,5 \pm 3,7 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Při použití této techniky se opět objevily problémy spojené s toluenovou a cysteinovou frakcí zmíněné výše (5.2.1). Další problém spočíval v kontaminaci teflonových nádobek používaných pro konkrétní vzorky, díky čemuž se návratnost pohybovala kolem  $338,11 \pm 56,85 \%$  (viz Příloha č. 3 Tab.

č. 28a - 28e, 29). Z-skóre dle ASLAB pak odpovídalo hodnotě 68,01. Hodnoty % shody, stejně tak jako z-skóre, nebyly vyhovující. Výsledky byly zatíženy výraznou kontaminací teflonových nádobek, které zůstaly i přes standardní čistící program příliš kontaminované vlivem paměťového efektu Hg v teflonu.

Blanková nádobka, používaná vždy výhradně pro blanky, kontaminovaná nebyla a mohl tak být vypočítán detekční limit metody a mez stanovení. Detekční limit rovnající se trojnásobku směrodatné odchylky blanku byl spočítán jako  $0,93 \text{ ng.ml}^{-1}$  a mez stanovení vypočítaná jako desetinásobek směrodatné odchylky blanku odpovídala hodnotě  $3,10 \text{ ng.ml}^{-1}$ . Hodnoty byly spočítány jen ze 3 měření jednoho blanku (viz Příloha č. 3).

Díky značné časové náročnosti a neuspokojivým výsledkům tato technika nebyla opakována a nebyla použita ani na reálné vzorky.

### 5.2.3 Extrakce tuhou fází (SPE)

K extrakci tuhou fází byly použity kolonky typu LiChrolut RP-18. Sorbentem v těchto kolonkách je oktadecylsilikagel, zkratka RP označuje systém reverzních fází. Extrakční činidlo bylo vybráno na základě testování několika činidel, které bylo provedeno Margetínovou et al. (2007). Nejvhodnější extrakční činidlo představovala směs obsahující 3M HCl + 0,2M kyselinu citrónovou + 50% methanol.

Prvním krokem bylo informativní zjištění obsahu T-Hg v kolonkách LiChrolut. 1 nová a 1 recyklovaná kolonka byly promyty 3x 2 ml methanolu a každá z frakcí byla analyzována přístrojem AMA-254. Výsledky informativního zjištění obsahu T-Hg jsou uvedeny v Tab. č. 30a, 30b v Příloze č. 4.

Před provedením vlastní analýzy bylo nutné kolonky kondicionovat promytím 4x 2 ml methanolu a 4x 2 ml deionizované vody. Po kondicionaci bylo do jedné z kolonek nadávkováno 2,5 ml extrakčního činidla a do druhé kolonky 2,5 ml zfiltrovaného extraktu vzorku CRM-580. pH činidla a zfiltrovaného extraktu vzorku bylo předem upraveno roztokem 1M NaOH na hodnotu 3, nižší pH než 3 by mělo za následek nenávratné zničení sorbentu kolonky, vyšší pH nedostatečnou extrakční účinnost. Následovalo 15 minutové vysoušení kolonek filtrací za sníženého tlaku. Posledním krokem postupu bylo vymytí kolonek methanolem a získání organické formy Hg. Použití kolonek LiChrolut RP-18 se ale ukázalo jako nevhodné a jejich vymytí methanolem nebylo možné. Jak u kolonky s blankem, tak u kolonky

s filtrátem vzorku došlo k poničení sorbentu a k ucpání kolonky. Organické formy rtuti tak nebylo možné stanovit.

Štěpánková (2006) ve své práci uvádí, že je vhodné daný sorbent nejprve modifikovat činidlem, které ve své struktuře obsahuje atom síry. Toto činidlo umožní zachycení specií rtuti za vzniku stabilního komplexu. Eluce se provádí vymytím tohoto komplexu organickým rozpouštědlem např. methanolem, ethanolem, acetonitrilem.

#### 5.2.4 Extrakce s použitím iontoměniče

Nejprve byla extrakce s použitím iontoměniče testována na 1 blanku a 1 opakování vzorku CRM-580. Návratnost u vzorku CRM-580 č. 1 dosáhla hodnoty 83,02 % při dávkování 10  $\mu\text{l}$  (viz Příloha č. 5 Tab. č. 31a, 32a, 65).

Poté byla připravena nová sada - blank se 3 opakováními pro vzorek CRM-580 s označením č. 2, aby mohla být provedena validace metody. Správnost stanovení byla kontrolována na certifikovaném referenčním materiálu pro sedimenty CRM-580 s certifikovanou hodnotou methylrtuti ve formě  $\text{MeHgCl} = 75,5 \pm 3,7 \mu\text{g.kg}^{-1}$ . Návratnost pro CRM-580 č. 2 se pohybovala kolem  $87,01 \pm 29,23 \%$  při dávkování 10  $\mu\text{l}$  a tato hodnota byla vyhovující z hlediska % shody. Hodnota z-skóre vypočítaná dle ASLAB odpovídala -4,98 a dle ASLAB nebyla vyhovující, protože nebyl dosažen interval od  $<-2; +2>$ . Tento interval byl dosažen při měření v následující den pro dávkování 10  $\mu\text{l}$ . Návratnost činila  $97,13 \pm 9,03 \%$  a z-skóre se rovnalo hodnotě -1,24. Pro dávkování 100  $\mu\text{l}$  bylo % shody nižší, návratnost činila  $64,06 \pm 21,43 \%$  z certifikované hodnoty. Z-skóre nabylo hodnoty vyšší než -12 a bylo nevyhovující (viz Příloha č. 5 Tab. č. 33a, 34a, 66)

Detekční limit vypočítaný jako trojnásobek směrodatné odchylky všech blanků pro dávkování 10  $\mu\text{l}$  při použití časů sušení, rozkladu a vypuzování vzorku 35, 120 a 45 s odpovídal hodnotě  $2,98 \text{ ng.ml}^{-1}$ , tj. byl cca 5x lepší než u metody popsané v kapitole 5.2.1), mez stanovení vypočítaná jako desetinásobek směrodatné odchylky všech blanků odpovídala hodnotě  $9,94 \text{ ng.ml}^{-1}$ . Detekční limit pro dávkování 100  $\mu\text{l}$  při použití časů sušení, rozkladu a vypuzování vzorku 60, 120 a 45 s byl  $0,71 \text{ ng.ml}^{-1}$  a mez stanovení pak odpovídala  $2,36 \text{ ng.ml}^{-1}$ .

Tato metodika při dávkování 10  $\mu\text{l}$  měla srovnatelnou výtěžnost s klasickým postupem extrakce kapaliny kapalinou (viz Tab. č. 13). Její značná výhoda spočívala

ve zkrácení doby analýzy až o několik hodin oproti klasické extrakci. Další výhody jsou v jednoduchosti postupu a tudíž v eliminaci rizik vnesení kontaminace během složitějšího vícečlenného extrakčního postupu, jaký představuje klasická extrakce. Také se zde už nevyskytují problémy spojené s toluenem na trhu dostupným v nepostačující čistotě a ani problémy s vytvářením sraženiny v cysteinové frakci, což bylo patrně častou příčinou vysokých hodnot rozptylu výsledků.

Nevýhodou této metodiky je stále příliš kyselý extrakt 2M HCl, který působí velmi agresivně na lodičku, koroduje ji, což vede k jejímu rychlému opotřebenému až rozpadnutí, a koroduje i další součásti přístroje.

### 5.3 Porovnání výsledků různých metodik

Porovnáním výsledků orgHg pro archivní vzorek sedimentu z nádrže Skalka č. 362/5 získaných klasickou extrakční metodou kapalina-kapalina (viz Příloha č. 2 Tab. č. 25a - 25e) a metodou s použitím iontoměniče (viz Příloha č. 5 Tab. č. 35a) bylo dosaženo řádově srovnatelných výsledků (viz Tab. č. 12).

Porovnání hodnot orgHg naměřených pro CRM-580 (viz Příloha č. 2 Tab. č. 26 a Příloha č. 5 Tab. č. 66) uvedenými metodami je pak zaznamenáno v Tab. č. 13.

**Tabulka č. 12:** Porovnání výsledků orgHg pro vzorek sedimentu č. 362/5 ze Skalky klasickou extrakční metodou a metodou s použitím iontoměniče

SKALKA vzorek č. 362/5	„Klasická“ extrakce (LLE)		Extrakce s ionexem	
	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Dávkování 50 µl	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Dávkování 10 µl
	158,78		114,99 ±33,58	

**Tabulka č. 13:** Porovnání výsledků orgHg pro certifikovaný referenční materiál sedimentu CRM-580 klasickou extrakční metodou a metodou s použitím iontoměniče

CRM-580	„Klasická“ extrakce (LLE)			Extrakce s ionexem		
	Dávkování 50 µl	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Shoda [%]	Dávkování 10 µl	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Shoda [%]
		64,83 ± 12,48	86,44 ± 16,63		65,26 ± 21,92	87,01 ± 29,22

Z výše uvedených výsledků u certifikovaného referenčního materiálu sedimentu CRM-580 vyplývá velmi dobrá shoda obou srovnávaných metod, což bylo také potvrzeno párovým studentovým t-testem. Byla potvrzena nulová hypotéza  $H_0$ , která říká, že na jakékoli hladině významnosti  $p$  ( $p = 0,5$  i  $p = 0,1$ ) nebyl nalezen statisticky průkazný rozdíl mezi oběma sledovanými metodami, tzn. metody se

z hlediska shody s CRM od sebe neliší, ( $n = 3$ ;  $t = -0,037$ ;  $p = 0,974$ ;  $sv = 2$ ). Shoda s certifikovanou hodnotou byla srovnatelně nižší, avšak stále přijatelná, již i pro T-Hg v certifikovaném materiálu lehké písčité půdy LSS č. 7001 a to u obou přístrojů AMA-254 (82,89 % pro přístroj AMA č. 2 a 87, 31 % pro AMA č. 1) (viz Příloha č. 12 Tab. č. 171, 172) .

Pro vybrání vhodného způsobu extrakce k aplikaci na reálné vzorky sehrálo důležitou roli také porovnání výhod a nevýhod klasické extrakční metody v systému kapalina-kapalina s iontoměničovou extrakční metodou. Metoda používající iontoměnič nabízí mnoho výhod, na rozdíl od klasické LLE (viz Tab. č. 14), a byla proto aplikována na extrakce organické rtuti v reálných vzorcích sedimentů odebraných z vodních nádrží Jordán a Skalka.

**Tabulka č. 14:** Porovnání klasické extrakční metody a metody s iontoměničem

	Výhody	Nevýhody
<b>„Klasická“ extrakce (LLE)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- bez korozivních vlivů,</li> <li>- dávkování 50 <math>\mu</math>l</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- vysoké hodnoty RSD,</li> <li>- časová náročnost,</li> <li>- víceokrová extrakce,</li> <li>- vyšší pravděpodobnost vnesení kontaminace z vnějšku,</li> <li>- nedostatečná čistota a těkavost toluenu,</li> <li>- vznik sraženiny v cysteinové fázi,</li> <li>- vysoké požadované hodnoty rtuti u jednotlivých chemikálií,</li> <li>- vyšší detekční limit</li> </ul>
<b>Extrakce s ionexem</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- nízké hodnoty RSD,</li> <li>- rychlost (zkrácení doby analýzy o několik hodin),</li> <li>- jednoduchost,</li> <li>- nízký detekční limit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- korozivnost výluhů 2M HCl,</li> <li>- dávkování 10 <math>\mu</math>l</li> </ul>

## 5.4 Aplikace extrakce s použitím iontoměniče na reálné vzorky

### 5.4.1 Lokalita Skalka (2003, 2010) + Ohře (2010)

Vzorky získané v rámci dvou odběrů uskutečněných předchozím diplomantem Zdeňkem Soukupem v roce 2003 (Maršálek et al., 2004; Soukup, 2004) a současným diplomantem Zbyňkem Millerem (Miller, 2011) v roce 2010 nebyly odebírány z identických míst. V roce 2003 byly odebrány vzorky z osmi různých odběrových míst (viz Obr. č. 19 v Metodice), v roce 2010 byly získány profily pouze ze tří odběrových míst u hráze nádrže. Dle srovnání současných výsledků (Tab. č. 15 - 17) s literaturou (Maršálek et al., 2004; Soukup, 2004 viz Příloha č. 9) se obsahy



T-Hg na lokalitě Skalka v uvedených odběrech (2003 a 2010) liší, pravděpodobně došlo vlivem vyplavení a přeskupení sedimentů ke snížení kontaminace a to z dřívější průměrné hodnoty T-Hg odpovídající  $8,36 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  na současnou průměrnou hodnotu  $5,40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , tedy kontaminace od roku 2003 poklesla téměř o 1/3 (viz Tab. č. 17; Tab. č. 149, 150 v Příloze č. 9). Variabilita T-Hg byla u vzorků z roku 2003 mnohem větší než u vzorků z roku 2010. Nejvíce rtuti bylo v roce 2003 naměřeno u hráze v hloubce 35 - 40 cm a to  $32,48 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , v roce 2010 se nejvyšší naměřená hodnota T-Hg rovnala jen  $8,08 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  a pocházela z hloubky 21 - 25 cm. Nejnižší hodnota T-Hg =  $0,36 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  byla v roce 2003 naměřena na břehu u říčního kilometru 250 v hloubce 10 - 15 cm, v roce 2010 nejnižší hodnota činila  $1,31 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  a byla odebraná v hloubce 6 - 10 cm u profilu SK3. Z porovnání současných výsledků s literárními údaji vyplývá, že mezi těmito dvěma odběry došlo k výraznému snížení kontaminace nádrže celkovou rtuť. K podobnému závěru lze dojít i při porovnání těchto svých výsledků s výsledky získanými v letech 1995 - 1996 Černou a Hrabětovou (1996) in Maršálek et al. (2004), kdy byl průměrný obsah T-Hg v sedimentech  $6,99 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  s rozpětím 0,62 -  $15,65 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Mezi absolutním zastoupením organické rtuti v sedimentech z těchto dvou odběrů (2003 a 2010) je patrný ještě výraznější rozdíl, tj. pokles než u T-Hg. Od roku 2003 došlo k poklesu MeHg až o několik řádů. V letech 2003-2005 byly naměřeny hodnoty pro MeHg mezi  $0,06 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  a  $1,92 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Maršálek et al., 2005), během následujících 7 let došlo ke snížení obsahu organické rtuti na mnou naměřené hodnoty v rozmezí od  $0,003 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  do  $0,019 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Mezi lety 2003 až 2005 bylo Švehlou et al. (2005) zjištěno, že podíl MeHg z T-Hg činil v extrémním případě až 30,5 % pro vzorek 362/4 z hloubky 15 - 20 cm v lokalitě u hráze, podíl MeHg / T-Hg v % na lokalitě Skalka v rámci 8 odběrových míst a v rámci různých hloubek byl velmi variabilní a pohyboval se v rozmezí od 2,07 % (v hloubce 35 - 40 cm, lokalita u Vlčích jam) do již výše zmíněných 30,5 %, v roce 2010 nebyl podíl orgHg / T-Hg vyšší než 0,5 %.

Kromě porovnání stavu kontaminace v nádrži Skalka mezi lety 2003 - 2010 bylo také možné porovnat, do jaké míry se změnil obsah T-Hg a orgHg v sedimentu odebraném roku 2003 a to analýzou T-Hg a MeHg relativně krátce po odběru a po 7 letech skladování. Lze konstatovat, že u všech 3 analyzovaných archivních vzorků (362/4, 362/5 a 362/6) v rámci obou sledovaných období, nebyl shledán zásadní rozdíl v obsahu T-Hg. Jak při použití extrakce kapaliny kapalinou, tak při použití

extrakce s ionexem, ale u nich došlo k řádovému poklesu hodnoty orgHg a tudíž i % organické rtuti bylo po 7 letech skladování vzorků výrazně nižší (viz Tab. č. 15, 16).

**Tabulka č. 15:** Porovnání T-Hg, orgHg (získaná extrakcí v systému kapalina-kapalina) a podílu orgHg/T-Hg s literárními údaji od Maršálka et al. (2004) a Soukupa (2004)

SKALKA - odběr 2003 z lokality u hráze ř. km 243	Změřeno 2010 (LLE pro orgHg)			Změřeno 2003 GC (Maršálek et al, 2004; Soukup 2004)		
	orgHg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	orgHg [%]	MeHg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	MeHg [%]
SK 362/4 (15 - 20 cm)	0,311	5,30	5,88	1,92	5,85	30,5
SK 362/5 (20 - 25 cm)	0,157	6,92	2,30	1,88	6,87	25,5

**Tabulka č. 16:** Porovnání T-Hg, orgHg (získaná extrakcí s využitím iontoměniče) a podílu orgHg/T-Hg s literárními údaji od Maršálka et al. (2004) a Soukupa (2004)

SKALKA - odběr 2003 z lokality u hráze ř. km 243	Změřeno 2010 (metoda s ionexem pro orgHg)			Změřeno 2003 GC (Maršálek et al, 2004; Soukup 2004)		
	orgHg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	orgHg [%]	MeHg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	MeHg [%]
SK 362/5 (20 - 25 cm)	0,115	6,92	1,66	1,88	6,87	25,5
SK 362/6 (20 - 25 cm)	0,077	9,11	0,58	1,73	8,52	18,8

**Tabulka č. 17:** Naměřené hodnoty T-Hg a orgHg ve 3 hloubkových profilech z oblasti u hráze s označením SK1 – SK3 z nádrže Skalka odebraných v roce 2010

Lokalita SKALKA (2010) - naměřené hodnoty T-Hg a orgHg												
Hloubka vrstvy [cm]	Profil SK1				Profil SK2				Profil SK3			
	Číslo vzorku	orgHg [ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	orgHg [%]	Číslo vzorku	orgHg [ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	orgHg [%]	Číslo vzorku	orgHg [ $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ ]	T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	orgHg [%]
0 - 5	132/7	7,88	4,54	0,174	132/15	19,16	4,77	0,402	n	n	n	n
6 - 10	132/8	8,28	4,67	0,177	132/16	18,98	4,83	0,393	132/24	3,41	1,31	0,260
11 - 15	132/9	n	5,18	n	132/17	5,73	4,73	0,121	n	n	n	n
16 - 20	132/10	8,88	5,10	0,174	132/18	17,30	6,68	0,259	n	n	n	n
21 - 25	132/11	8,23	8,08	0,102	132/19	16,52	6,89	0,240	n	n	n	n
26 - 30	132/12	5,73	6,14	0,093	132/20	11,78	5,03	0,234	n	n	n	n
31 - 35	132/13	18,26	5,46	0,334	132/21	11,17	6,13	0,182	n	n	n	n
36 - 45 (SK1), resp. 36 - 43 (SK2)	132/14	23,70	6,21	0,382	132/22	9,07	5,99	0,151	n	n	n	n

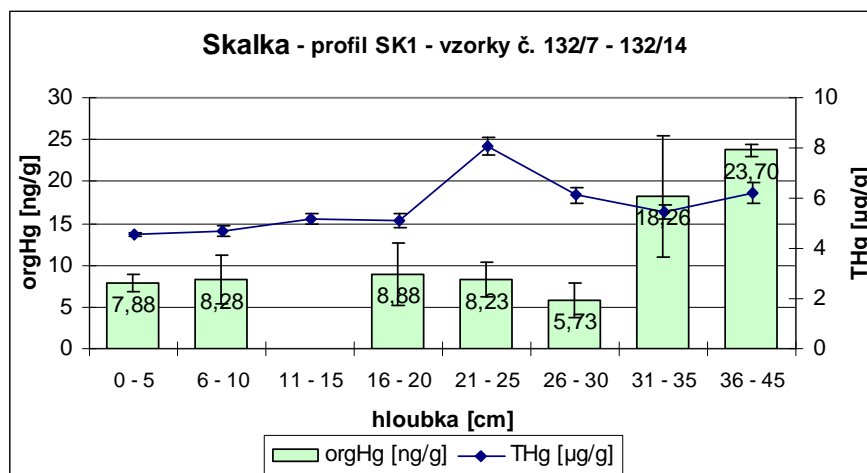
Aplikaci ionexové metody stanovení orgHg na reálných vzorcích sedimentu Skalky (2010) dokládají výsledky v Tab. č. 35 - 36, 49 - 64, 67, 72, 73 v Příloze č. 5 + viz výše v textu Tab. č. 15 - 17.

Variabilita obsahu T-Hg i orgHg na vzorkovaných horizontálních profilech (viz Tab. č. 146 - 148 a Obr. č. 71 - 73 v Přílohách č. 7, 8) ze tří různých odběrových

míst v hloubce 6 - 10 cm (132/8 (SK1), 132/16 (SK2) a 132/24 (SK3)) činila  $1,31 \pm 0,36$  až  $4,83 \pm 0,22 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro T-Hg, resp.  $3,41 \pm 0,92$  až  $18,98 \pm 0,76 \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro orgHg.

Variabilita obsahu T-Hg i orgHg v jednotlivých hloubkových profilech (viz Tab. č. 139 - 145 a Obr. č. 22, 66 - 70 v Přílohách č. 7, 8) byla značná a bez jednoznačných trendů. Hodnoty organické rtuti se pohybovaly mezi  $5,73 \pm 2,05$  (v hloubce 26 - 30 cm) -  $23,70 \pm 0,81 \text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$  (v hloubce 36 - 45 cm) u profilu SK1 a  $5,73 \pm 1,40$  (hloubka 11 - 15 cm) -  $19,16 \pm 1,70$  (v hloubce 0 - 5 cm) u profilu SK2. Procento organické Hg se pohybovalo v rozmezí  $0,093 \pm 0,033$  (hloubka 26 - 30 cm) -  $0,384 \pm 0,009 \%$  (hloubka 36 - 45 cm) pro profil SK1, resp.  $0,121 \pm 0,030$  (hloubka 11 - 15 cm) -  $0,402 \pm 0,036 \%$  (hloubka 0 - 5 cm) pro profil SK2.

V hloubce od 15 - 20 cm a hlouběji začínají teoreticky probíhat methylační pochody. Z tohoto důvodu se dá předpokládat, že „správnější“ trend pro organickou rtuť je zřejmě znázorněn v profilu SK1 (viz Obr. č. 22), v profilu SK2 (viz Obr. č. 68 v Příloze č. 7) nejspíše došlo k přeskupení vrstev vlivem např. spodních proudů.



**Obrázek č. 22:** Naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  a T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro hloubkový profil SK1 sedimentu z nádrže Skalka

U obou hloubkových profilů SK1 a SK2 odebraných z nádrže Skalka v roce 2010 je patrná signifikantní závislost mezi relativním a absolutním obsahem organických forem rtuti. Silná statistická závislost relativního obsahu na hloubce se projevila pouze u profilu SK2 (viz Příloha č. 14). Dalo by se usuzovat, že celkový obsah organických forem je patrně určujícím parametrem, ale spíše se jedná

o náhodný jev. K vyloučení náhody a potvrzení či vyvrácení závislosti by bylo třeba získat soubor s větším množstvím statistických dat.

Výsledky z řeky Ohře odebrané pod nádrží Skalka vykazují podobný obsah % orgHg jako v nádrži (viz Tab. č. 136 - 138 v Příloze č. 8 a Obr. č. 63 - 65 v Příloze č. 7), maximální hodnota dosahuje  $0,497 \pm 0,011$  % v hloubce 21 - 25 cm. Hodnoty T-Hg, resp. orgHg jsou v sedimentech z řeky nižší než hodnoty T-Hg, resp. orgHg v sedimentech odebraných přímo z nádrže Skalka (viz Obr. č. 22, 63 - 70 v Příloze č. 7 a Tab. č. 136 - 148 v Příloze č. 8).

#### 5.4.2 Lokalita Jordán

Variabilita obsahu T-Hg i orgHg na vzorkovaných horizontálních profilech (viz Tab. č. 130 - 132 v Příloze č. 8 a Obr. č. 57 - 59 v Příloze č. 7) ze tří různých odběrových míst v povrchové vrstvě sedimentu v hloubce 0 - 3 cm (484/13, 484/17 a 484/25) byla vyrovnaná a činila  $0,67 \pm 0,03$  až  $1,02 \pm 0,03$   $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro T-Hg, resp.  $4,89 \pm 3,11$  až  $10,76 \pm 2,56$   $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro orgHg. Procenticky se orgHg pohybovala v rozmezí od  $0,730 \pm 0,465$  do  $1,276 \pm 0,303$  %. Celková rtuť v povrchové vrstvě sedimentu byla zvýšená.

Variabilita obsahu T-Hg i orgHg v jednotlivých hloubkových profilech (viz Tab. č. 133 - 135 a Obr. č. 60 - 62 v Přílohách číslo 7, 8) byla bez jednoznačných trendů. Nejnižší hodnota T-Hg byla naměřena v hloubce 11 - 16 cm (484/36) a odpovídala  $0,75 \pm 0,02$   $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Nejvyšší hodnota T-Hg byla naměřena pro vzorek z vrstvy sedimentu z hloubky 6 - 11 cm (484/35) a činila  $3,09 \pm 0,18$   $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Hodnoty organické rtuti se pohybovaly mezi  $4,77 \pm 3,72$  (v hloubce 11 - 16 cm) -  $173,01 \pm 9,59$   $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$  (v hloubce 6 - 11 cm). % organické Hg se pohybovalo v rozmezí  $0,428 \pm 0,037$  (hloubka 21 - 26 cm) -  $5,606 \pm 0,314$  % (hloubka 6 - 11 cm). V nejhlubším místě nádrže poblíž hráze se usazuje nejjemnější sediment včetně odumřelého planktonu, který do sebe kumuluje rtuť. Tím lze pravděpodobně vysvětlit příliš vysokou hodnotu orgHg naměřenou ve vzorku JO484/35 pocházejícího z hloubky 6 - 11 cm.

Při srovnání T-Hg naměřené v roce 2010 s literárními údaji (viz Tab. č. 18) pro stejné vzorky s naměřenými hodnotami v roce 2004 lze dospět k závěru, že během skladování vzorků došlo k nepatrnému snížení celkové rtuti u všech analyzovaných vzorků, přesto jsou výsledky obou měření v dobré shodě.

**Tabulka č. 18:** Porovnání naměřených hodnot T-Hg v příslušných vzorcích sedimentů z nádrže Jordán naměřených v letech 2004 (Kutná, 2005) a 2010

<b>Porovnání naměřených hodnot T-Hg v příslušných vzorcích z nádrže Jordán v letech 2004 (Kutná, 2005) a 2010</b>				
Vzorek č.	Analýza 2010		Analýza 2004 (Kutná, 2005)	
	T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
484/13	1,02	0,03	1,08	0,015
484/17	0,67	0,02	1,14	0,02
484/25	0,84	0,03	1,17	0
484/33	n	n	4,13	0,08
484/34	1,44	0,07	1,59	0,06
484/35	3,09	0,18	4,67	0,015
484/36	0,75	0,02	0,97	0,005
484/37	0,83	0,04	0,96	0,0015
484/38	1,14	0,03	1,62	0,02

### 5.4.3 Porovnání lokalit Jordán a Skalka

Variabilita obsahu celkové rtuti v lokalitě Jordán není tak velká jako na lokalitě Skalka. Obsah T-Hg je v sedimentech nádrže Jordán výrazně nižší oproti sedimentům Skalky, avšak procentické vyjádření organických forem Hg je na lokalitě Jordán vyšší. Hodnoty absolutního obsahu organických forem rtuti nabývají výraznější difference také v nádrži Jordán (viz Tab. č. 19). Hloubky pod 15 - 20 cm jsou typické pro své anoxické podmínky podporující methylaci. Navzdory očekávání obsahů organických forem rtuti nebyl ve větších hloubkách tento trend na lokalitě Jordán potvrzen a na lokalitě Skalka je mezi dvěma hloubkovými profily patrná značná variabilita.

Vysvětlení vyššího procenta orgHg v nádrži Jordán by mohlo spočívat v hydrochemii. Nádrž Skalka je mělká a připomíná tak spíše rybník. Naopak nádrž Jordán se podobá spíše přírodnímu jezeru s maximální hloubkou až 12 m. Pro nádrž Jordán je tak charakteristická hluboká anoxie, která více podporuje redukční procesy. Poskytuje zřejmě i lepší podmínky a prostředí pro methylační organismy. Kromě hydrochemie svou roli může sehrát i přílišná eutrofizace Jordánu. Jordán je díky eutrofizaci mnohem bohatší na sloučeniny uhlíku a tím je zvýšena pravděpodobnost schopnosti methylace oproti čisté nádrži Skalka.

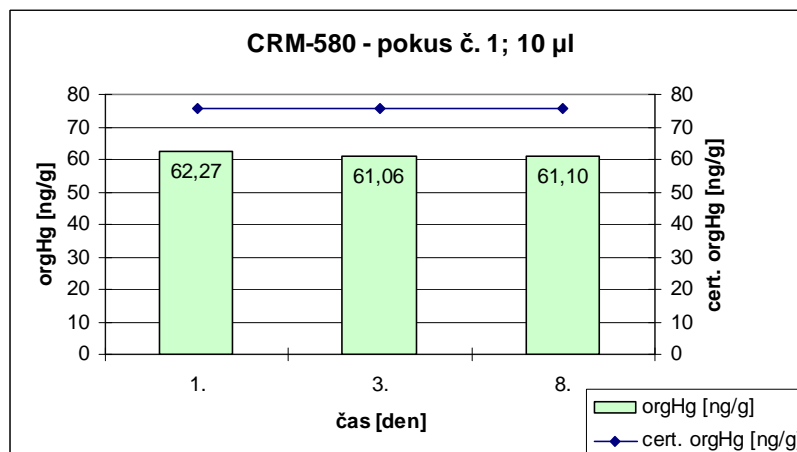
**Tabulka č. 19:** Porovnání T-Hg, orgHg (získaná extrakcí s využitím iontoměniče) a podílu orgHg/T-Hg v rámci 2 lokalit – nádrží Jordán a Skalka

Srovnání dvou lokalit				
	JORDÁN		SKALKA	
	min	max	min	max
T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	$0,67 \pm 0,02$	$3,09 \pm 0,18$	$1,31 \pm 0,36$	$8,08 \pm 0,33$
orgHg [ $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ ]	$4,77 \pm 3,72$	$173,01 \pm 9,59$	$3,41 \pm 0,92$	$19,16 \pm 1,70$
orgHg [%]	$0,428 \pm 0,037$	$5,606 \pm 0,314$	$0,093 \pm 0,033$	$0,402 \pm 0,036$

## 5.5 Časová stálost

Časová stálost pro vzorky z nádrží Jordán (označení vzorků JO 484/14, 484/17, 484/25 a 484/35) (viz Tab. č. 37 - 40, 68 - 69 v Příloze č. 5) a Skalka (vzorky č. 362/5 a 362/6) (viz Tab. č. 35 - 36, 67 v Příloze č. 5) extrahované s využitím iontoměniče nebyla vyhodnocena z důvodu postupné kontaminace blanků řádně uskladněných v ledničce a dále z důvodu různých dávkovaných objemů a jejich vlivu na získanou hodnotu orgHg.

U certifikovaného referenčního materiálu CRM-580 - pokusu č. 1 bylo možné pozorovat, že ani 8. den měření se koncentrace orgHg při řádném uskladnění vzorku v ledničce v uzavřených zkumavkách výrazně nezměnila (viz Tab. č. 105 - 115 Příloha č. 8; Tab. č. 65 v Příloze č. 5 a Obr. č. 23, 33 - 42 v Příloze č. 7). U CRM-580 pokusu č. 2 došlo v průběhu týdne k výrazné kontaminaci extraktu vzorku a tudíž hodnota orgHg naměřená 8. den od provedení extrakce s iontoměničem byla značně nadhodnocená (viz Tab. č. 116 - 126 v Příloze č. 8; Tab. č. 66 v Příloze č. 5 a Obr. č. 43 - 53 v Příloze č. 7). Metoda extrakce organických forem Hg pomocí iontoměniče tedy není robustní v čase.



**Obrázek č. 23:** Naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  a certifikované hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - vzorek č. 1 při dávkování 10  $\mu\text{l}$

Robustní v čase není ani klasická extrakční technika v systému kapalina-kapalina. Příčinou je téměř okamžitá tvorba sraženiny v cysteinové frakci, která do značné míry ovlivňovala naměřenou hodnotu organické rtuti. Cysteinovou frakci obsahující jen organické formy rtuti tak bylo nutné stanovit okamžitě po provedení extrakce.

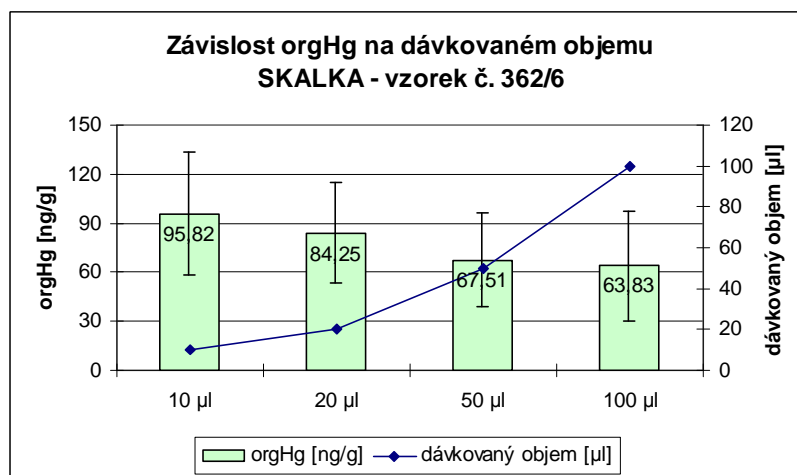
## 5.6 Závislost měřeného obsahu rtuti na dávkovaném množství

Teoreticky by naměřená hodnota Hg ve vzorku měla být nezávislá na dávkovaném množství vzorku. Při analýze extraktu s orgHg CRM-580 však bylo zjištěno, že naměřená hodnota množství orgHg v extraktech CRM-580 v pokusech č. 1 i 2 z března 2010 byla pro dávkování 10 a 100  $\mu\text{l}$  výrazně odlišná (viz Tab. č. 20). Projevovala se zde nepřímá úměra, čím větší dávkované množství, tím menší hodnota orgHg.

**Tabulka č. 20:** Rozdíly v naměřené hodnotě orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  v extraktu CRM-580 ve 2M HCl s ionexem při dávkování 10 a 100  $\mu\text{l}$ .

CRM-580	Pokus č. 1		Pokus č. 2	
Dávkované množství [ $\mu\text{l}$ ]	10	100	10	100
Naměřená orgHg [ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	62,27	38,61	65,26 $\pm$ 21,92	48,05 $\pm$ 16,08
% shody s cert. hodnotou	83,02	51,48	87,01 $\pm$ 29,23	64,06 $\pm$ 21,43

Tento jev byl potvrzen také analýzou reálného vzorku sedimentu z nádrže Skalka s označením SK 362/6, jak je patrné z grafu na Obr. č. 24. Měření pro jednotlivé dávkované objemy extraktu v 2 M HCl s ionexem bylo provedeno ve stejný den. Na základě tohoto zjištění začalo hledání vysvětlení původu problému.



**Obrázek č. 24:** Vliv dávkovaného objemu extraktu 2M HCl s ionexem v µl na naměřené množství orgHg v ng.g<sup>-1</sup>

Byla ověřena správnost dávkování kapalných vzorků (manuálně i autosamplerem) vážením nadávkovaného množství kapalného vzorku (vody) na analytických vahách. Také byla ověřena správnost výsledků naměřené Hg na standardu rtuti o 100 ng.ml<sup>-1</sup>. Výsledky jsou shrnuty v Tab. č. 151 - 153 viz Příloha č. 10. Z výsledků vyplývá, že vliv způsobu dávkování na výslednou naměřenou hodnotu orgHg může být vyloučen, a dále, že rozdíly mezi manuálním dávkováním a dávkováním pomocí autosampleru jsou zanedbatelné.

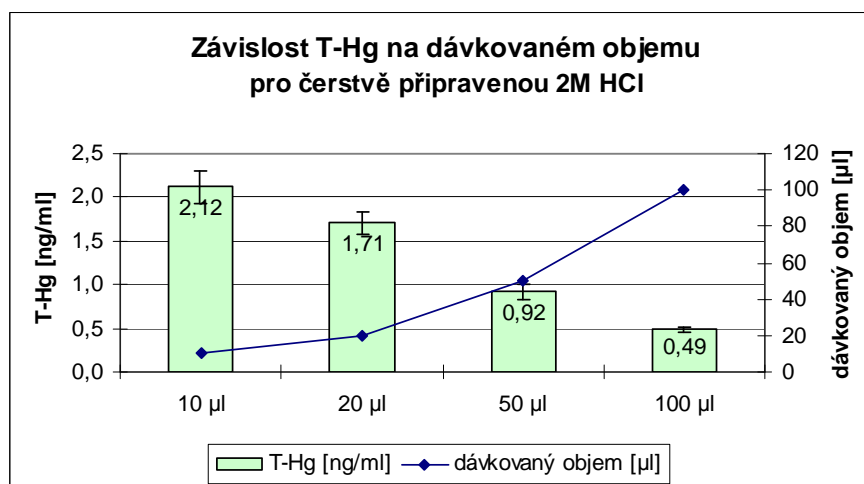
Dále byla dle konzultace s Ing. Doležalem z firmy Altec provedena změna přístrojového blanku. Původní hodnota přístrojového blanku byla účelově zamaskována a nahrazena hodnotou blanku 2M HCl + ionexu, který byl používán pro extrakce reálných vzorků. Toto řešení problému se ale také neosvědčilo, výsledky naměřené orgHg po odečtení tohoto nového a příliš vysokého přístrojového blanku se pohybovaly v oblasti záporných čísel. Hodnota původního přístrojového blanku odpovídala 0,0069 ng, po změně blanku se hodnota přístrojového blanku zvýšila na 0,0321 ng.

Další možné vysvětlení tohoto nežádoucího jevu při dávkování vzorku by mohlo spočívat v „opotrebení“, přesněji znečistivění amalgamátoru, tedy v jeho menší účinnosti záchytu Hg, nebo v zanesení katalytické trubice. Tyto součásti přístroje však byly nedávno měněny.

Následně byl v úvahu brán i chemický vliv, tedy přítomnost sloučenin inhibujících uvolnění Hg ze vzorku při větším dávkovaném objemu, nebo přítomnost sloučenin bránících navázání na amalgamátor (př. fosfáty, sulfidy - neověřeno), nebo

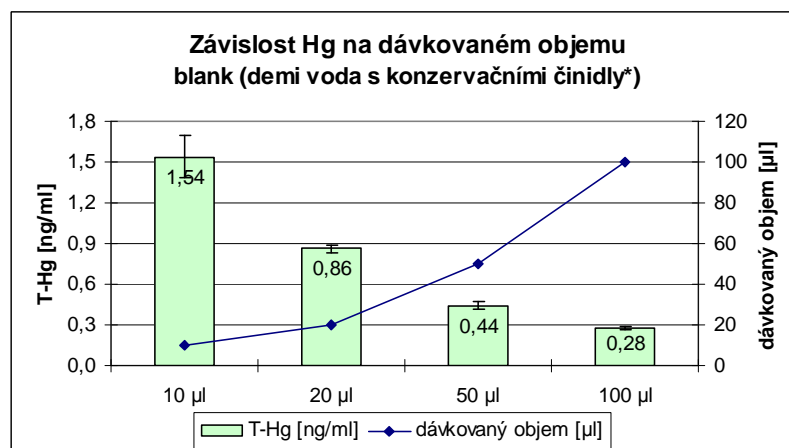


eventuálně přítomnost látek schopných způsobit zvýšenou těkavost a tudíž snížení zadržení rtuti ze vzorku při průchodu amalgamátorem. Zvýšená těkavost by mohla vést ke snížení účinnosti zachycení rtuti na zlatém amalgamátoru a tím by se dala vysvětlit nižší naměřená hodnota Hg pro vyšší dávkovaný objem. Další z možností připadajících v úvahu dle výrobce by mohla být příliš vysoká koncentrace HCl (2M). Tyto úvahy ale byly postupně také vyloučeny. Trend klesající hodnoty naměřené Hg se zvyšujícím se dávkovaným objemem byl testován i pro další kapalně vzorky - např. pro samotnou 2M HCl (viz Obr. č. 25) a standard 2M HCl se známým přídatkem rtuti, pro konzervační činidlo (100 $\mu$ l HNO<sub>3</sub>, 50  $\mu$ l HCl, 50  $\mu$ l K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + doplnění DDI vodou na 50 ml) a pro konzervační činidlo se známým přídatkem rtuti (viz Obr. č. 26, 27, 29, 30) a pro cca 10% mycí HNO<sub>3</sub> (viz Příloha č. 10 Tab. č. 154; Příloha č. 11 Obr. č. 74) Ukázalo se, že tento trend se vyskytuje dokonce i při analýze vodovodní vody.



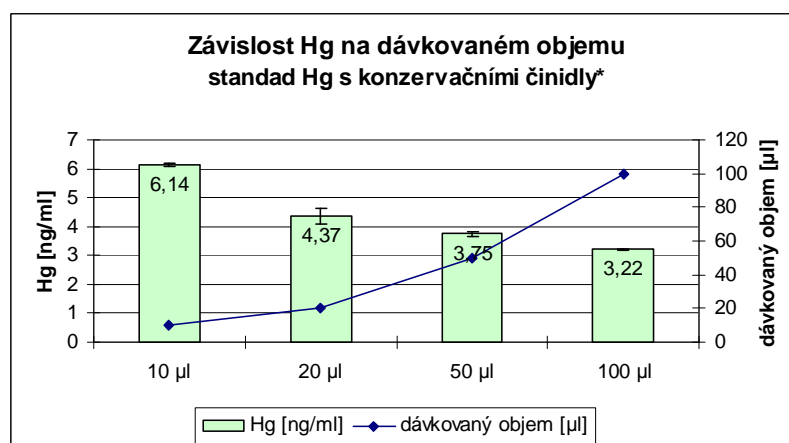
**Obrázek č. 25:** Závislost T-Hg na dávkovaném objemu pro čerstvě připravenou 2M HCl

Také byl změřen zvlášť blank, který obsahoval jen vodu a konzervační činidla a zvlášť standard se známým obsahem Hg a konzervačními činidly. Byl proveden manuální výpočet absolutního množství Hg a odečet příslušného blanku od příslušného standardu pro jednotlivé dávkované objemy 10, 20, 50 a 100  $\mu$ l. Ani tímto způsobem nebyl problém vyřešen (viz grafy na Obr. č. 26 – 52). Výsledek vypočítaný manuálně se shodoval s výsledkem vypočítaným AMA-softwarem (viz Tab. č. 21).



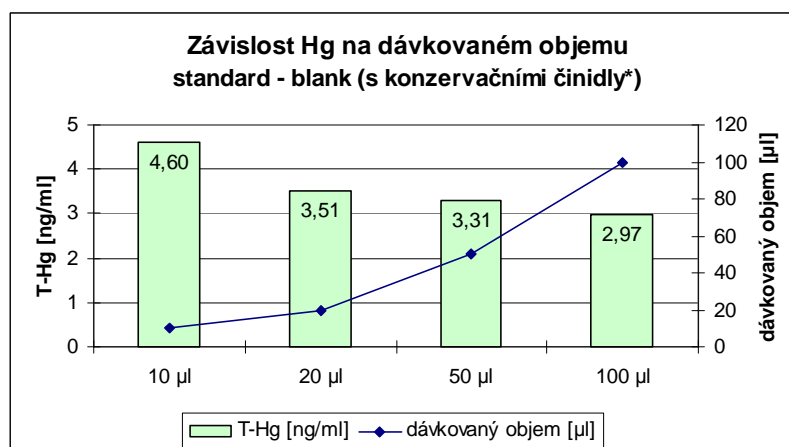
\*pozn.: Konzervační činidlo – 100 µl HNO<sub>3</sub>, 50 µl HCl, 50 µl K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + doplnění vodou na 50 ml

**Obrázek č. 26:** Závislost T-Hg na dávkovaném objemu pro blank (demi voda s konzervačními činidly)



\*pozn.: Konzervační činidlo – 100 µl HNO<sub>3</sub>, 50 µl HCl, 50 µl K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + doplnění vodou na 50 ml

**Obrázek č. 27:** Závislost T-Hg na dávkovaném objemu pro standard Hg s konzervačními činidly



\*pozn.: Konzervační činidlo – 100 µl HNO<sub>3</sub>, 50 µl HCl, 50 µl K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + doplnění vodou na 50 ml

**Obrázek č. 28:** Závislost T-Hg na dávkovaném objemu standardu (viz graf č. 4) po odečtení blanku (viz graf č. 3) (s konzervačními činidly) + viz Tabulka č. 5

**Tabulka č. 21:** Dva odlišné způsoby odečtení blanku od standardu

Dávkování [μl]	$(x_{1st} - x_{1bl}) / V$ [ng.ml <sup>-1</sup> ]	$x_{2st} - x_{2bl}$ [ng.ml <sup>-1</sup> ]
10	$(61,38 - 15,38) / 10 = 4,60$	$6,14 - 1,54 = 4,60$
20	$(87,32 - 17,28) / 20 = 3,50$	$4,37 - 0,86 = 3,51$
50	$(187,54 - 21,94) / 50 = 3,31$	$3,75 - 0,44 = 3,31$
100	$(321,94 - 24,18) / 100 = 2,98$	$3,22 - 0,25 = 2,97$

Navíc byla analýza některých kapalných vzorků provedena i na méně citlivém přístroji (s pracovním označením AMA č. 1), který se nachází též na našem pracovišti. Výsledky byly stejné pro oba dva přístroje, čímž byla zřejmě vyloučena závada na přístroji (viz Tab. č. 159 - 162 Příloha č. 10).

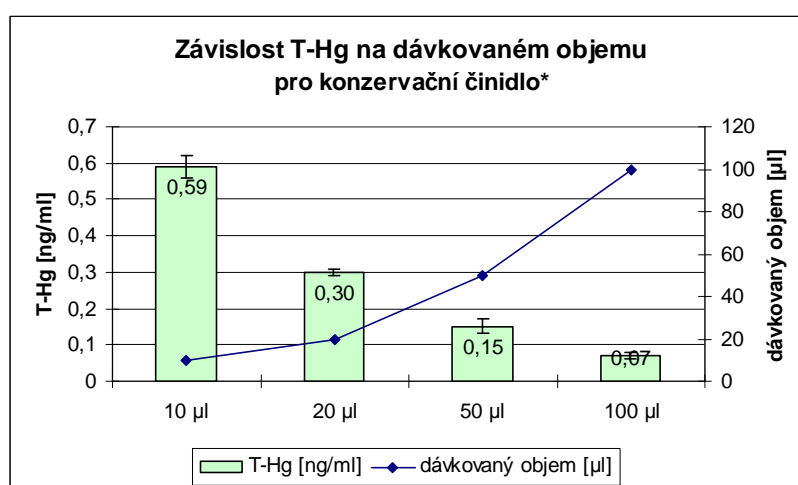
Dále byla provedena analýza pevného materiálu - certifikované půdy CRM 7001 (Light Sandy Soil) s relativně nízkým obsahem celkové rtuti ( $87 \pm 6 \text{ ng.g}^{-1}$ ), aby nedošlo k přílišné kontaminaci přístroje. I tak ale hodnota T-Hg v tomto materiálu odpovídala desítkám  $\text{ng.g}^{-1}$  (viz Tab. č. 163, 164 v Příloze č. 10). Při této hodnotě se už neprojevoval trend závislosti Hg na dávkovaném množství pevného vzorku. Závislost na typu matrice kapalina – pevná látka na tomto materiálu nemohla být potvrzena ani vyloučena.

Poté byl testován vliv matrice (pevná látka - kapalina). Pro CRM INCT-TL-1 (Tea Leaves) s certifikovanou hodnotou  $5 \pm 0,7 \text{ ng.g}^{-1}$  se pro navážky 10, 20 a 50 mg naměřené hodnoty T-Hg téměř shodovaly ve všech třech případech s certifikovanou hodnotou (byly získány nepatrně vyšší hodnoty než je certifikovaná hodnota) a nevykazovaly žádný trend. Z tohoto a z měření CRM (Light Sandy Soil) č. 7001 lze usoudit, že u pevných materiálů se neprojevuje žádný trend s rostoucí navázkou, hodnoty naměřené Hg jsou u těchto pevných materiálů pro různé navážky téměř shodné, tak jak to má správně být (viz Příloha č. 10 Tab. č. 165).

Nakonec byl dle doporučení výrobce vyměněn a zaktualizován software na nejnovější verzi 5.0.2.4.7, build 28. 2. 2002. Starší typy softwaru údajně nebyly schopné správných výpočtů pro velmi nízké obsahy naměřené rtuti. Ani aktualizace softwaru ale zatím nepřinesla řešení daného problému (viz Příloha č. 10 Tab. č. 168 - 170).

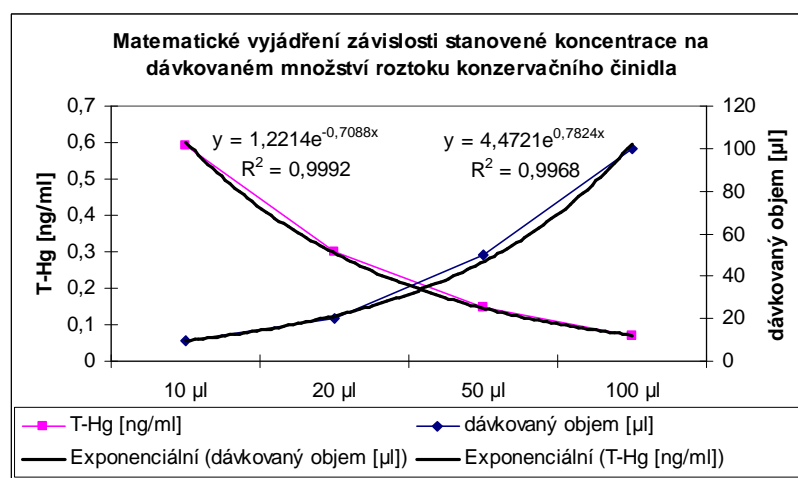
Ani sjednocení časů sušení, rozkladu a načítání vzorku na 60, 120, 45 pro všechny dávkované objemy (10, 20, 50 a 100 μl) nemělo žádný vliv na naměřenou hodnotu Hg, resp. orgHg.

Při vyhodnocování dat vztahujících se k dávkovanému množství a naměřené hodnotě Hg, resp. orgHg bylo zjištěno, že největší rozdíly mezi dávkovaným objemem a naměřenou hodnotou orgHg nebo T-Hg se vyskytují u kapalin s nejmenším obsahem Hg (viz grafy na Obrázcích č. 29, 30). Se zvyšujícím se obsahem T-Hg, resp. orgHg ve vzorku se rozdíly při jednotlivých dávkováních zmenšují a pro obsah Hg (resp. orgHg) cca  $4 \text{ ng.ml}^{-1}$  už je projevující se závislost na dávkovaném objemu velmi malá a pro obsah cca  $12 \text{ ng.ml}^{-1}$ , se závislost naměřených hodnot výsledků již vůbec neprojevuje. Výjimkou je extrakt vzorku Skalky 362/6, kde je trend patrný i pro hodnoty několika desítek  $\text{ng.g}^{-1}$  (viz Obr. č. 24)



\*pozn.: Konzervační činidlo – 100 μl HNO<sub>3</sub>, 50 μl HCl, 50 μl K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + doplnění vodou na 50 ml

**Obrázek č. 29:** Závislost stanovené koncentrace rtuti na dávkovaném objemu modelového roztoku Hg s konzervačními činidly



**Obrázek č. 30:** Matematické vyjádření závislosti stanovené koncentrace Hg na dávkovaném objemu modelového roztoku Hg s konzervačními činidly - viz Graf č. 6

## 6. ZÁVĚR A PŘÍNOS PRÁCE

Hlavními cíli diplomové práce byly za prvé sestavení literární rešerše na téma speciace rtuti se zaměřením na různé možnosti izolace organických forem rtuti ze vzorků půd a sedimentů a za druhé optimalizace vybrané metody izolace organických forem rtuti a její ověření na certifikovaném referenčním materiálu a aplikace na reálné vzorky sedimentů. K dosažení cílů byl navržen úsporný postup nepřímého stanovení specií rtuti, tj. stanovení celkové rtuti v původním vzorku a následně v selektivním extraktu, do kterého přejdou jen organické formy rtuti, a to jen pomocí atomového absorpčního spektrofotometru AMA-254.

V rámci diplomové práce byly testovány 4 extrakční techniky k izolaci organických forem rtuti (extrakce v systému kapalina-kapalina, mikrovlnná extrakce v systému kapalina-kapalina, extrakce tuhou fází a extrakce s využitím iontoměniče). Dobrých výsledků bylo dosaženo při klasické extrakci v systému kapalina-kapalina (LLE) s toluenem a přečištěním v cysteinu a při extrakci s použitím iontoměniče, kdy dosažená procenta shody orgHg s certifikovaným referenčním materiálem pro sedimenty CRM-580 odpovídala  $86,44 \pm 16,63 \%$ , resp.  $87,01 \pm 29,22 \%$ . Shoda s certifikovanou hodnotou byla srovnatelně nižší, avšak stále přijatelná, již i pro celkovou rtuť v certifikovaném materiálu lehké písčité půdy LSS č. 7001 a to u obou používaných přístrojů AMA-254 ( $82,89 \%$ , resp.  $87,31 \%$ ).

Metoda používající iontoměnič nabízí mnoho výhod (nízké hodnoty rozptylů, zkrácení doby analýzy až o několik hodin, jednoduchost postupu...) na rozdíl od klasické LLE (vysoké hodnoty rozptylů, časová náročnost, extrakce v několika krocích a s tím související vyšší pravděpodobnost vnesení kontaminace, problémy s nedostatečnou čistotou použitých chemikálií, problémy se značnou těkavostí toluenu a se vznikem sraženiny v cysteinové frakci...) a byla proto aplikována na extrakce organické rtuti v reálných vzorcích sedimentů odebraných z vodních nádrží Jordán a Skalka. Navíc detekční limit pro extrakci s iontoměničem ( $2,98 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) byl cca 5x nižší oproti detekčnímu limitu dosaženému při LLE ( $15,59 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ ).

Vzorky sedimentů z nádrže Skalka byly získány v rámci dvou odběrů - dřívějším diplomantem v roce 2003 (Maršálek et al., 2004; Soukup, 2004) a současným diplomantem v roce 2010 (Miller, 2011). Vzorky nebyly odebrány z identických míst v nádrži. Z porovnání současných výsledků s literárními údaji

(Maršálek et al., 2004; Soukup, 2004) vyplývá, že mezi těmito dvěma odběry došlo k výraznému snížení kontaminace nádrže celkovou rtutí až o cca 1/3 a to z průměrné hodnoty T-Hg  $8,36 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Maršálek et al., 2004; Soukup, 2004) na současnou průměrnou hodnotu T-Hg  $5,40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Nejvyšší naměřená koncentrace T-Hg v roce 2003 dosáhla hodnoty  $32,48 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Maršálek et al., 2004; Soukup, 2004), v roce 2010 byla nejvyšší naměřená hodnota T-Hg rovna  $8,08 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Mezi absolutním zastoupením organické rtuti v sedimentech z těchto dvou odběrů (2003 a 2010) je patrný ještě výraznější pokles než u T-Hg. V letech 2003-2005 byly naměřeny hodnoty pro MeHg mezi  $0,06 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  a  $1,92 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Maršálek et al., 2005), během následujících 7 let došlo ke snížení obsahu organické rtuti na mnohem nižší hodnoty v rozmezí od  $0,003 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  do  $0,019 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Mezi lety 2003 až 2005 bylo Švehlou et al. (2005) zjištěno, že podíl MeHg z T-Hg činil v extrémním případě až 30,5 %, v roce 2010 nebyl podíl orgHg / T-Hg vyšší než 0,5 %.

U obou hloubkových profilů SK1 a SK2 odebraných z nádrže Skalky v roce 2010 je patrná signifikantní závislost mezi relativním a absolutním obsahem organických forem rtuti. Silná statistická závislost relativního obsahu na hloubce se projevila pouze u profilu SK2. Dalo by se usuzovat, že celkový obsah organických forem je patrně určujícím parametrem, ale spíše se jedná o náhodný jev.

Kromě porovnání stavu kontaminace v nádrži Skalka mezi lety 2003 – 2010 bylo také možné porovnat, do jaké míry se změnil obsah T-Hg a orgHg v sedimentu odebraném roku 2003 a to analýzou T-Hg a orgHg relativně krátce po odběru a po 7 letech skladování. Lze konstatovat, že u všech 3 analyzovaných archivních vzorků v rámci obou sledovaných období nebyl shledán zásadní rozdíl v obsahu T-Hg. Jak při použití extrakce kapalinou, tak při použití extrakce s ionexem, ale u nich došlo k řádovému poklesu hodnoty orgHg a tudíž i % organické rtuti bylo po 7 letech skladování vzorků výrazně nižší.

Výsledky z řeky Ohře odebrané pod nádrží Skalka v roce 2010 vykazují podobný obsah % orgHg jako v nádrži, maximální hodnota dosahuje  $0,497 \pm 0,011$  %. Hodnoty T-Hg, resp. orgHg jsou v sedimentech z řeky nižší než hodnoty T-Hg, resp. orgHg v sedimentech odebraných přímo z nádrže Skalka.

Variabilita obsahu celkové rtuti v lokalitě Jordán není tak velká jako na lokalitě Skalka. Obsah T-Hg je v sedimentech nádrže Jordán výrazně nižší oproti sedimentům Skalky, avšak procentické vyjádření organických forem Hg je na

lokalitě Jordán vyšší. Hodnoty absolutního obsahu organických forem rtuti nabývají výraznější difference také v nádrži Jordán.

**Tabulka č. 19:** Porovnání T-Hg, orgHg (získaná extrakcí s využitím iontoměniče) a podílu orgHg/T-Hg v rámci 2 lokalit – nádrží Jordán a Skalka

Srovnání dvou lokalit				
	JORDÁN		SKALKKA	
	min	max	min	max
T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	$0,67 \pm 0,02$	$3,09 \pm 0,18$	$1,31 \pm 0,36$	$8,08 \pm 0,33$
orgHg [ $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ ]	$4,77 \pm 3,72$	$173,01 \pm 9,59$	$3,41 \pm 0,92$	$19,16 \pm 1,70$
orgHg [%]	$0,428 \pm 0,037$	$5,606 \pm 0,314$	$0,093 \pm 0,033$	$0,402 \pm 0,036$

V rámci diplomové práce bylo také zjištěno, že metoda stanovení organických forem Hg není robustní v čase, tzn. hodnota organické Hg v průběhu řádného skladování extraktů v uzavřených zábrusových zkumavkách po několik dní ve tmě a suchu v ledničce se liší od hodnoty naměřené první den a to zřejmě v důsledku možné postupné kontaminace blanků či extraktů, popřípadě v důsledku značné těkavosti analytu.

Dále bylo provedeno ověření přesnosti a správnosti automatického dávkování kapalných vzorků podavačem včetně pokusů o vysvětlení rozdílných výsledků získaných měřeními absorbancí při různém dávkovaném objemu kapalných vzorků po četných konzultacích s výrobcem přístroje AMA-254 Ing. Doležalem.

Při vyhodnocování dat vztahujících se k dávkovanému množství a naměřené hodnotě Hg, resp. orgHg bylo zjištěno, že největší rozdíly mezi dávkovaným objemem a naměřenou hodnotou orgHg nebo T-Hg se vyskytují u kapalin s nejmenším obsahem Hg. Se zvyšujícím se obsahem T-Hg, resp. orgHg ve vzorku se rozdíly při jednotlivých dávkováních zmenšují a pro obsah Hg (resp. orgHg) cca  $4 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$  už je projevující se závislost na dávkovaném objemu velmi malá a pro obsah cca  $12 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ , se závislost naměřených hodnot výsledků již vůbec neprojevuje. U pevných materiálů se neprojevuje žádný trend s rostoucí navázkou, hodnoty naměřené Hg jsou u pevných materiálů pro různé navázky téměř shodné, tak jak to má správně být.

Závěrem lze konstatovat, že byla ověřena původní metoda s ionexem podle Delgada et al. (2007), která byla pro naše podmínky modifikována a zjednodušena tak, aby mohla být suma orgHg stanovena pomocí atomové absorpční spektrometrie a nikoliv chromatografickou cestou, jak uvádí autor. Bylo prokázáno, že tato metoda představuje vhodnou alternativu k metodám chromatografickým, popř. metodám

elektromigračním, kam patří zejména kapilární elektroforéza, která je v současné době také hojně využívána ke stanovení organických forem rtuti. Metoda s ionexem s sebou nese mnohé výhody oproti chromatografickým a elektroforézním technikám, je časově nenáročná, vyžaduje menší finanční náklady a je jednoduchá na obsluhu přístroje AMA-254. Dále bylo Delgadem et al. (2007) prokázáno, že přítomnost ionexu v kyselině chlorovodíkové, zvolené pro naše experimenty, brání vzniku sekundární methylrtuti.



## 7. PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY A DALŠÍCH ZDROJŮ INFORMACÍ

Ariza J.L.G., Morales E., Sánchez-Rodas D., Giráldez I. (2000). Stability of chemical species in environmental matrices. *Trends in Analytical Chemistry*, 19: 200-209.

Bencko V., Cikrt M., Lener J. (1995): Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka. Vydání druhé – přepracované a doplněné. Praha, Grada Publishing, s. 235-254.

Bloom N.S., Colman J.A., Barber L. (1997). Artifact formation of methyl mercury during aqueous distillation and alternative techniques for the extraction of methyl mercury from environmental samples. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 358: 371-377.

Borková M. (2007): Studium forem stopových prvků v materiálech rostlinného původu. [Disertační práce]. Praha, 126 s. Vysoká škola chemicko-technologická, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Ústav chemie a analýzy potravin.

Brito E.M.S., Guimarães J.R.D. (1999). Comparative tests on the efficiency of three methods of methylmercury extraction in environmental samples. *Applied Organometallic Chemistry*, 13: 487-493.

Bučková M., Červinka Š., Dvořák R., Hejtmánek V. (2007): Výsledky mezilaboratorního porovnávání zkoušek OR-CH-3/07: Speciální anorganická a organická analýza. Praha, ASLAB Středisko pro posuzování způsobilosti laboratoří akreditované SNAS č. T-004, Výzkumný ústav vodohospodářský, 99 s.

Camel V. (2000). Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 19: 229-248.

Canário J., Prego R., Vale C., Branco V. (2007). Distribution of mercury and monomethylmercury in sediments of Vigo Ria, NW Iberian Peninsula. *Water, Air, & Soil Pollution*, 182: 21-29.

Cibulka J. a kol. (1986): Pohyb olova, kadmia a rtuti v zemědělské výrobě a biosféře. Vydání druhé – rozšířené. Praha, Státní zemědělské nakladatelství, 160 s.

Cibulka J. a kol. (1991): Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře. Vydání první. Praha, Academia ve spolupráci s Ministerstvem životního prostředí, 432 s.

Černohorský T., Jandera P. (1997): Atomová spektroskopie. Vydání první. Pardubice, Univerzita Pardubice, 218 s.

Delgado A., Prieto A., Zuloaga O., Diego A., Madarigara J.M. (2007). Production of artifact methylmercury during the analysis of certified reference sediments: Use of ionic exchange in the sample treatment step to minimise the problem. *Analytica Chimica Acta*, 582: 109-115.

Deng B., Xiao Y., Xu X., Zhu P., Liang S., Mo W. (2009). Cold vapor generation interface for mercury speciation coupling capillary electrophoresis with electrothermal quartz tube furnace atomic absorption spectrometry: Determination of mercury and methylmercury. *Talanta*, 79: 1265-1269.

Díez S., Bayona J.M. (2008). Determination of Hg and organomercury species following SPME: A review. *Talanta*, 77: 21-27.

Filippelli M. (1999). Feasibility study for a BCR sediment methyl mercury reference material production. *Chemosphere*, 39:1199-1210.

Gaona X., Valiente M. (2003). Stability study on a Westöö-based methodology to determine organomercury compounds in polluted soil samples. *Analytica Chimica Acta*, 480: 219-230.

Gergel, J. (2004). Posouzení zdravotní nezávadnosti sedimentu z údolní nádrže Jordán včetně způsobu jeho dalšího využití. České Budějovice, s. 1-9.

Greenwood N.N., Earnshaw A. (1993): *Chemie prvků II*. Vydání první. Praha, Informatorium, s. 1490-1519.

Hagarová I. (2009). Spojenie extrakcie s využitím teploty zákalu micelárných roztokov s metódami atómovej spektrometrie na separáciu, prekoncentráciu a špeciáciu kovov. *Chemické Listy*, 103: 712-720.

Halko R., Hutta M. (2000). Špeciácia a stanovenie ortuti metódami vysokoúčinej kvapalinovej chromatografie. *Chemické Listy*, 94: 292-298.

Halko R., Hutta M. (2007). Extrakcia podporená mikrovlnovým žiarením a jej využitie pri analýze pevných vzoriek. *Chemické Listy*, 101: 649-656.

Han Y., Kingston H.M., Boylan H.M., Rahman G.M.M., Shah S., Richter R.C., Link D.D., Bhandari S. (2003). Speciation of mercury in soil and sediment by selective solvent and acid extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375: 428-436.

Hejzlar R., Borovec J., Porcal P., Žaloudník J., Porcalová P. (2002). Redukce zdrojů fosforu v povodí nádrže Jordán. *Vodní hospodářství*, 52: 51-53.

Hojdová M., Navrátil T., Rohovec J. (2008). Distribution and speciation of mercury in mine waste dumps. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, 80: 237-241.

Horvat M., Bloom N.S., Liang L. (1993). Comparison of distillation with other current isolation methods for the determination of methylmercury compounds in low level environmental samples Part 1. Sediments. *Analytica Chimica Acta.*, 281: 135-152.

Houserová P. (2005): Stanovení přechodných kovů v biologických materiálech metodami atomové spektrometrie. [Doktorská disertační práce]. Brno, 102 s. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, Agronomická fakulta, Ústav chemie a biochemie.

Houserová P., Janák K., Kubáň P., Pavlíčková J., Kubáň V. (2006a). Chemické formy rtuti ve vodních ekosystémech – vlastnosti, úrovně, koloběh a stanovení. *Chemické Listy*, 100: 862-876.

Houserová P., Kubáň V., Spurný P., Habarta P. (2006b). Determination of total mercury and mercury species in fish and aquatic ecosystems of Moravian rivers. *Veterinární medicína*, 51: 101-110.

Issaro N., Abi-Ghanen C., Bermond A. (2009). Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction. *Analytica Chimica Acta*, 631: 1-12.

Janoušková D. (2002): Obsah rtuti ve tkáních ryb. [Disertační práce]. České Budějovice 155 s. Jihočeská univerzita, Zemědělská fakulta, katedra chemie.

Jursík F. (2008): Anorganická chemie kovů. Vydání prvné. Praha, VŠCHT, 152 s.

Kafka Z., Punčochářová J. (2002). Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické Listy*, 96: 611-617.

Kalač P., Tříška J. (1998): Chemie životního prostředí. Vydání první. České Budějovice, Jihočeská univerzita, 147 s.

Komárek J. (2000): Atomová absorpční spektrometrie. Vydání první. Brno, Masarykova univerzita, 85 s.

Koplík R., Čurdová E., Mestek E. (1997). Speciace stopových prvků ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech. *Chemické Listy*, 91: 38-47.

Koplík R., Kašparová L., Wranová K. (2007): Stanovení methylrtuti a anorganické rtuti metodou HPLC/ICP-MS. In: Koplík R., Čurdová E. (eds): Mikroelementy 2007, XLI seminář o metodice stanovení a významu stopových prvků v biologickém materiálu a životním prostředí. Kouty u Ledče nad Sázavou, Česká společnost chemická – odborná skupina pro potravinářskou a agrikulturní chemii a Ústav chemie a analýzy potravin VŠCHT Praha, s. 41-46.

Kružíková K., Randák T., Kenšová R., Kroupová H., Leontovyčová D., Svobodová Z. (2008): Mercury and methylmercury concentrations in muscle tissue of fish caught in major rivers of the Czech Republic. *Acta veterinaria*, 77: 637-643.

Kubáň P., Pelcová P., Margetínová J., Kubáň V. (2009). Mercury speciation by CE: An update. *Electrophoresis*, 30: 92-99.

Kubecová J. (2008): Obsah rtuti v rybách z údolní nádrže Jordán v Táboře. [Diplomová práce]. České Budějovice, 70 s. Jihočeská univerzita, Pedagogická fakulta, katedra chemie.

Kurečková K., Ventura K., Eisner A., Adam M. (2001). Aplikace fluidních extrakcí při izolaci kontaminantů z půdních vzorků. *Chemické Listy*, 95: 415-419.

Kutná M. (2005): Dynamika výkyvů koncentrací rizikových prvků ve vodě nádrže Jordán v Táboře. [Diplomová práce] České Budějovice, 71 s. Jihočeská univerzita, Pedagogická fakulta, katedra chemie.

Leermakers M., Baeyens W., Quevauviller P., Horvat M. (2005). Mercury in environmental samples: Speciation, artifacts and validation. *Trends in Analytical Chemistry*, 24: 383-393.

Leermakers M., Nguyen H.I., Kurunczi S., Vanneste B., Galletti S., Bayens W. (2003). Determination of methylmercury in environmental samples using headspace gas chromatography and atomic fluorescence detection after aqueous phase ethylation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 377: 327-333.

Leopold K., Foulkes M., Worsfold P. J. (2009): Preconcentration techniques for the determination of mercury species in natural waters. *Trends in Analytical Chemistry*. 28: 426-435.

Liu Y., Chang X., Yang D., Guo Y., Meng S. (2005). Highly selective determination of inorganic mercury(II) after preconcentration with Hg(II)-imprinted diazoaminobenzene-vinylpyridine copolymers. *Analytica Chimica Acta*, 538: 85-91.

Lorenzo R.A., Vázquez M.J., Carro A.M., Cela R. (1999). Methylmercury extraction from aquatic sediments: A comparison between manual, supercritical fluid and microwave-assisted techniques. *Trends in Analytical Chemistry*, 18: 410-416.

Maggi C., Berducci M.T., Bianchi J., Giani M., Campanella L. (2009). Methylmercury determination in marine sediment and organism by Direct Mercury Analyser. *Analytica Chimica Acta*, 641: 32-36.

Machálek P. (2003): Vstupní emisní data pro modely posuzování potenciálních rizik a vlivů zdrojů znečišťování ovzduší na životní prostředí. In: Keder J. (ed): Projekt Ministerstva životního prostředí VaV 740/4/03. Praha, 1-78.

Margetínová J., Houserová P., Kubáň V. (2007): Využití 2-sulfanylfenolu pro prekoncentraci i stanovení chemických forem (specií) rtuti v sedimentech a ve vodách. In: Koplík R., Čurdová E. (eds): Mkroelementy 2007, XLI seminář o metodice stanovení a významu stopových prvků v biologickém materiálu a životním prostředí. Kouty u Ledče nad Sázavou, Česká společnost chemická – odborná skupina pro potravinářskou a agrikulturní chemii a Ústav chemie a analýzy potravin VŠCHT Praha, s. 5-11.

Margetínová J., Houserová-Pelcová P., Kubáň V. (2008) Speciation analysis of mercury in sediments, zoobentos and river water samples by high-performance liquid chromatography hyphenated to atomic fluorescence spectrometry following preconcentration by solid phase extraction. *Analytica Chimica Acta*, 615: 115-123.

Maršálek P. (2006). Methylrtuť ve vodních ekosystémech. *Bulletin VÚRH Vodňany*, 42: 117-124.

Maršálek P., Svobodová Z., Randák T., Švehla J. (2004): Obsah celkové rtuti a methylrtuti v tkáních ryb a sedimentech z nádrže Skalka. Sborník referátů ze VII. České ichtyologické konference, VÚRH JU Vodňany, s. 95-100.

Martínez-García M.L., Carlosena A., Mahía P.L., Muniategui S., Prada D. (1999). Determination of mercury in estuarine sediments by flow injection-cold vapour atomic absorption spectrometry after microwave extraction. *Analysis*, 27: 61-65.

Miller Z., (obhajoba bude v letním semestru 2001): Výskyt rtuti v nivních půdách horního toku řeky Ohře. [Diplomová práce] České Budějovice, počet stran zatím neuvedeno. Jihočeská univerzita, Zemědělská fakulta, katedra aplikované chemie.

Mishra S., Tripathi R.M., Bhalke S., Shukla V.K., Puranik V.D. (2005). Determination of methylmercury and mercury(II) in a marine ecosystem using solid-phase microextraction gas chromatography-mass-spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 551: 192-198.

Návod na obsluhu přístroje AMA-254, Altec s.r.o., Praha, 2002, 125 s.

Nevado J.J.B., Martín-Doimadios R.C.R., Bernardo F.J.G., Moreno M.J. (2008). Determination of monomethylmercury in low- and high- polluted sediments by microwave extraction and gas chromatography with atomic fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta*, 608: 30-37.

Nguyen H.I., Braun M., Szaloki I., Baeyens W., Grieken R.V., Leermakers M. (2009). Tracing the metal Pollution History of the Tisza River through the analysis of a sediment depth profile. *Water, Air, & Soil Pollution*, 200: 119-132.

Pirrone N., Cinmirella S., Feng X., Finkelman R.B., Friedli H.R., Leaner J., Mason R., Mukherjee A.B., Stracher G., Streets G.D., Telmer K. (2009): Global mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources. In: Pirrone N., Mason R. (eds): Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere, Emissions, Measurements and Models. New York, USA, Springer, s. 3-49.

Pitter P. (1999): Hydrochemie. Vydání třetí - přepracované. Praha, VŠCHT, s. 128-132.

Pitter P. (2009): Hydrochemie. Vydání čtvrté - aktualizované. Praha, VŠCHT, s. 121-124.

Pokorný J., Pechar L., Radová J., Bastl J., Drbal K., Švehla J. (2002): Heavy metals in the floodplain of Lužnice river and in the Naděje fishpond systém. In: Květ J., Jeník J., Soukupová L.: Freshwater wetlands and their sustainable future: A case study of Třeboň Basin Biosphere Reserve, Czech Republic. Paris, UNESCO & The Parthenon Publishing Group, CRC Press, Man and The Biosphere Series 28: s. 139-154.

Rivaró P., Ianni C., Soggia F., Frache R. (2007). Mercury speciation in environmental samples by cold vapour atomic absorption spectrometry with in situ preconcentration on a gold trap. *Microchimica Acta*, 158: 345-352.

Rychlovský P. (2008): Prvková analýza a speciace. In: Jelínek, E. (ed.): Moderní analytické metody v geologii. Praha, VŠCHT, s. 15-21.

Santos E.J., Herrmann A.B., Frescura V.L.A., Curtius A.J. (2005). Evaluation of slurry preparation procedures for the simultaneous determination of Hg and Se in biological samples by axial view ICP OES using on-line chemical vapor generation. *Analytica Chimica Acta*, 548: 166-173.

Segade S.R., Tyson J.F. (2003). Determination of inorganic mercury and total mercury in biological and environmental samples by flow injection-cold vapor-atomic absorption spectrometry using sodium borohydride as the sole reducing agent. *Spectrochimica Acta Part B*, 58: 797-807.

Soukup Z. (2004): Výskyt rtuti, arsenu a některých dalších rizikových prvků v ekosystému vodárenské nádrže Skalka u Chebu. [Diplomová práce]. České Budějovice, 81 s. Jihočeská univerzita, Pedagogická fakulta, katedra chemie.

Šafářová M., Řehoř M. (2006). Stopové prvky v uhelných a neuhelných sedimentech severočeské pánve a zeminách rekultivovaných lokalit. *Chemické Listy*, 100: 462-466.

Štefanidesová V., Seidlerová J., Dvorská P. (2002). Stabilizace standardních roztoků pro stanovení rtuti metodou AAS. *Chemické Listy*, 96: 117-119.

Štefanidesová V., Trefilová T. (2003): Formy výskytu rtuti v kontaminovaných půdách a říčním sedimentu. In: Široký J. (ed): Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava. Řada hornicko-geologická. Ostrava, s. 105-115.

Štefanidesová V., Trefilová T. (2006). Vyluhovatelnost rtuti sekvenční extrakcí. *Chemické Listy*, 100: 906-910.

Štefaniesová V., Münsterová M., Rapošová K., Pavlíček V. (2005): Vyluhovatelnost rtuti z kontaminovaných materiálů. In: Široký J. (ed): Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava. Řada hornicko-geologická. Ostrava, s. 89-116.

Štěpánková Z. (2006): Prekoncentrace specií rtuti. [Diplomová práce]. Brno, 68 s. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, katedra analytické chemie.

Štulík K. a kol. (2005): Analytické separační metody. Vydání první – dotisk. Praha, Karolinum, 264 s.

Švehla J., Maršálek P., Randák T., Soukup Z. (2005): Total mercury, methylmercury and some other risk elements content in sediments from Skalka reservoir. Sborník 12. mezinárodní vědecké konference „Toxicita a biodegradabilita odpadů a látek významných ve vodním prostředí., VURH JU Vodňany, s. 133-141.

Tesařová E., Vozňáková Z., Podehradská J., Popl M. (1999). Optimalizace podmínek pro izolaci a plynově chromatografické stanovení fenolů v tuhých vzorcích. *Chemické Listy*, 93: 334-337.

Tomiyasu T., Matsuyama A., Eguchi T., Fuchigami Y., Oki K., Horvat M., Rajar R., Akagi H. (2006). Spatial variations of mercury in sediment of Minamata Bay, Japan. *Science of the Total Environment*, 368: 283-290.

Toužín J. (2001): Stručný přehled chemie prvků. Vydání první. Brno, Masarykova univerzita v Brně, s. 212-217.

Tseng C.M., Garraud H., Amouroux D., Donard O.F.X. (1998). Open focused microwave-assisted sample preparation for rapid total and mercury species determination in environmental solid samples. *Journal of Automatic chemistry*, 20: 99-108.

Tuček M. (2006). Současná zdravotní rizika expozice rtuti a jejím sloučeninám. *České pracovní lékařství*, 1: 26-37.

Tuček M., Bencko V., Krýsl S. (2007). Zdravotní rizika rtuti ze zubních amalgámů. *Chemické Listy*, 101: 1038-1044.

Tuhovčáková L. (2008): Analýza alkylderivátů rtuti v biotických maticích. [Diplomová práce]. Brno, 61 s. Vysoké učení technické, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí.

Urban P. (2006). Aktuální problémy neurotoxicity rtuti. *Neurologia pre prax*, 5: 251-253.

Uria J.E.S., Sanz-Medel A. (1998). Review Inorganic and methylmercury speciation in environmental samples. *Talanta*, 47: 509-524.

Vazquez M.J., Carro A.M., Lorenzo R.A., Cela R. (1997). Optimization of methylmercury microwave-assisted extraction from aquatic sediments. *Analytical Chemistry*, 69: 221-225.

Velebil D. (2008): Mineralogie a geneze historických ložisek cinabarity v Čechách. [Bakalářská práce]. Brno, 46 s. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav geologických věd.

Vlček E. (1996). Syfilis v Čechách. *Vesmír*, 75: 78-87.

Vojteková V., Krakovská E. (2006). Frakcionačná analýza sedimentov - limitácie selektivity sekvenčního lúhovania. *Chemické Listy*, 100: 1096-1104.

Vojtěšek M., Mikuška P., Večeřa Z. (2009). Výskyt, zdroje a stanovení kovů v ovzduší. *Hemické listy*. 103: 136-144.

Westöö G. (1966). Determination of methylmercury compounds in foodstuffs I. Methylmercury compounds in fish, identification and determination. *Acta Chemica Scandinavica*, 20: 2131-2137.

Westöö G. (1967). Determination of methylmercury compounds in foodstuffs II. Determination of methylmercury in fish, egg, meat and liver. *Acta Chemica Scandinavica*, 21: 1790-1800.

Yang D.-Y., Truong H.-Y.T., Chen Y.-W., Belzile N. (2009). Improvements of reability for methylmercury determination in environmental samples. *Analytica Chimica Acta*, 633: 157-164.

Yu L.-P., Yan X.-P. (2003). Factors affecting the stability of inorganic and methylmercury during sample storage. *Trends in Analytical Chemistry*, 22: 245-253.

Žižek S., Guevara S.R., Horvat M. (2008). Validation of methodology for determination of the mercury methylation potential in sediments using radiotracers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390: 2115-2122.

- <http://www.eurochem.cz/polavolt/anorg/systemat/hg/toxikol.htm>  
staženo 10. 4. 2008
- [http://www.merckchemicals.cz/lichrolutspe/c\\_P1ub.s1LUYkAAAEWquAfVhTI?PageNumber=p1](http://www.merckchemicals.cz/lichrolutspe/c_P1ub.s1LUYkAAAEWquAfVhTI?PageNumber=p1)  
staženo 26. 10. 2010
- <http://genesis.upce.cz/priloha/kalch-labobor1-tma>  
staženo 10. 4. 2008
- <http://www.luzicke-hory.cz/mista/index.php?pg=zmnadpc>  
staženo 23. 10. 2010
- <http://www.jiznicechy.org/cz/index.php?path=ost/jordan.htm>  
staženo 24. 10. 2010
- <http://absolventi.gymcheb.cz/2008/mihoutk/SOC%20znecisteni.html>  
staženo 24. 10. 2010
- <http://absolventi.gymcheb.cz/2008/mihoutk/SOC%20oblasti.html>  
staženo 24. 10. 2010
- <http://www.amberlyst.com/literature/us/GT74.pdf>  
staženo 11. 11. 2010
- <http://www.amberlyst.com/mercury.htm>  
staženo 11. 11. 2010
- [www.cmi.cz/download.php?wdc=664](http://www.cmi.cz/download.php?wdc=664)  
staženo 26. 10. 2010
- [http://www.vakciny.net/AKTUALITY/akt\\_2008\\_20.htm](http://www.vakciny.net/AKTUALITY/akt_2008_20.htm)  
staženo 25. 3. 2011
- [http://books.google.cz/books?id=23aTfP1TkxsC&dq=MeHgSMe&source=gbs\\_navlinks\\_s](http://books.google.cz/books?id=23aTfP1TkxsC&dq=MeHgSMe&source=gbs_navlinks_s)  
staženo 12.3. 2011



## **8. PŘÍLOHY**

**Příloha č. 1:** Seznam zkratk

**Příloha č. 2:** Tabulky a grafy k extrakci v systému kapalina-kapalina

**Příloha č. 3:** Tabulky k extrakci v systému kapalina-kapalina s mikrovlnným ohřevem

**Příloha č. 4:** Tabulky s naměřenými hodnotami Hg při extrakci tuhou fází

**Příloha č. 5:** Tabulky k extrakci s použitím iontoměniče

**Příloha č. 6:** Tabulky s naměřenými hodnotami T-Hg pro lokality Skalka (odběr 2003), Jordán (odběr 2004), Ohře a Skalka (odběr 2010)

**Příloha č. 7:** Grafy k extrakcím s ionexem

**Příloha č. 8:** Tabulky ke grafům k extrakci ionexem v příloze č. 7

**Příloha č. 9:** Převzaté hodnoty T-Hg v nádrži Jordán (naměřeno Kutnou, 2005) a T-Hg (naměřeno Soukupem, 2004 a Maršálkem et al, 2004) a MeHg (naměřenou Švehlou et al., 2005) v nádrži Skalka sloužící pro srovnání dnešního stavu kontaminace s literárními údaji

**Příloha č. 10:** Tabulky závislosti obsahu Hg na dávkovaném množství

**Příloha č. 11:** Grafy k tabulkám závislosti obsahu Hg na dávkovaném množství

**Příloha č. 12:** Tabulky s naměřenými a vypočítanými hodnotami T-Hg pro dva různé certifikované referenční materiály k ověření správnosti měření přístroje AMA-254

**Příloha č. 13:** Požadované hodnoty koncentrace rtuti u jednotlivých chemikálií použitých v diplomové práci

**Příloha č. 14:** Grafické vyjádření závislosti mezi orgHg [%] a orgHg [ng.g<sup>-1</sup>] a mezi orgHg [%] a hloubkou [cm] u hloubkových profilů z nádrže Skalka (2010) včetně zdrojových tabulek

## **Příloha č. 1: Seznam zkratk:**

- AAS - atomová absorpční spektrometrie (Atomic Absorption Spektrometry)
- AED - atomový emisní detektor (Atomic Emission Detector)
- AES - atomová emisní spektrometrie (Atomic Emission Spektrometry)
- AES-ICP - atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Atomic Emission Spektrometry - Inductively Coupled Plasma)
- AFS - atomová fluorescenční spektrometrie (Atomic Fluorescence Spektrometry)
- ALS-254 - automatický dávkovač kapalných vzorků pro AMA-254
- AMA-254 - Advanced Mercury Analysér (mez detekce 0,01 ng Hg)
- AMA č. 1 (AMA-254 - menší citlivost, kratší optická dráha)
- AMA č. 2 (AMA-254 - větší citlivost, delší optická dráha)
- APDC - pyrolidin-1-yl-dithiokarbamát amonný
- ASE - zrychlená extrakce rozpouštědlem (Accelerated Solvent Extraction)
- ASLAB - středisko pro posuzování způsobilosti laboratoří
- ASS-254 - automatický dávkovač pevných vzorků pro AMA-254
- ASV - anodická rozpouštěcí voltametrie (Anodic Stripping Voltametry)
- ButMgCl - Grignardova sloučenina - butylmagnesium chlorid
- CARBOPACK<sup>®</sup> - porézní grafit
- CARBOWAX<sup>®</sup> - polyethylenglykol
- CDTA - kyselina cyklohexandiamintetraoctová
- CE - kapilární elektroforéza (Capillary Electrophoresis)
- CE-CVG-EQTF-AAS - kapilární elektroforéza ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií s tvorbou studených par a elektrotermicky vyhřívanou křemennou pecí (Capillary Electrophoresis - Cold Vapour Generation - Electrothermal Quartz Tube Furnace - Atomic Absorption Spektrometry)
- CE-ET-AAS - kapilární elektroforéza ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií s elektrotermickou atomizací (Capillary Electrophoresis - Electrothermal - Atomic Absorption Spektrometry)
- CE-FF-AAS - kapilární elektroforéza ve spojení s plamenovou atomovou absorpční spektrometrií (Capillary Electrophoresis - Flame Furnace - Atomic Absorption Spektrometry)
- CE-FHF-AAS - kapilární elektroforéza ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií s pecí vyhřívanou plamenem (Capillary Electrophoresis - Flame-Heated Furnace - Atomic Absorption Spektrometry)
- CH<sub>3</sub>B<sub>12</sub> - methylkobalamin
- CL - chemiluminiscence
- CMC - kritická micelární koncentrace (Critical Micellar Concentration)

CNS - centrální nervový systém

CPE - extrakce s využitím teploty zákalu micelárních roztoků (Cloud Point Extraction)

CPT - teplota zákalu (Cloud Point Temperature)

CRM - certifikovaný referenční materiál

CV-AAS - atomová absorpční spektrometrie s metodou generování studených par rtuti (Cold Vapour - Atomic Absorption Spectrometry)

CV-AFS - atomová fluorescenční spektrometrie s metodou generování studených par rtuti (Cold Vapour - Atomic Fluorescence Spectrometry)

CVG-ICP-OES - tvorba studených par ve spojení s optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (Cold Vapour Generation - Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry)

CW-DVB - Carbowax/Divinylbenzen

CZE - kapilární zónová elektroforéza (Capillary Zone Electrophoresis)

D-CGC-pyro-AFS - kapilární plynová chromatografie s derivatizací ve spojení s atomovou fluorescenční spektrometrií s tepelným rozkladem organických materiálů za nepřítomnosti kyslíku (s pyrolýzou) (Derivatization - Capillary Gas Chromatography - pyrolysis - Atomic Fluorescence Spectrometry)

D-CT-GC-QF-AAS - plynová chromatografie s derivatizací a kryogenním vychytáváním ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií s křemenným atomizátorem (Derivatization - Cryotrapping - Gas Chromatography - Quartz Furnace - Atomic Absorption Spectrometry)

D-GC-AFS - plynová chromatografie ve spojení s atomovou fluorescenční spektrometrií s derivatizací (Derivatization - Gas Chromatography - Atomic Fluorescence Spectrometry)

D-GC-CV-AFS - plynová chromatografie ve spojení s atomovou fluorescenční spektrometrií s generováním studených par rtuti s derivatizací (Derivatization - Gas Chromatography - Cold Vapour - Atomic Fluorescence Spectrometry)

D-HS-GC-AFS - head-space plynová chromatografie ve spojení s atomovou fluorescenční spektrometrií s derivatizací (Derivatization - Head-space Gas Chromatography - Atomic Fluorescence Spectrometry)

D-HS-SPME-GC-MIP-AED - head-space mikroextrakce tuhou fází ve spojení s plynovou chromatografií s mikrovlnně indukovaným plazmatem a s atomovým emisním detektorem s derivatizací (Derivatization - Head-space - Solid Phase Microextraction - Gas Chromatography - Microwave Induced Plasma - Atomic Emission Detector)

D-HS-SPME-GC-MS - tandemová technika head-space mikroextrakce tuhou fází ve spojení s plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií s derivatizací (Derivatization - Head-space - Solid Phase Microextraction - Gas Chromatography - Mass Spectrometry)

D-SPME-GC-MS - mikroextrakce tuhou fází ve spojení s plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií s derivatizací (Derivatization - Solid Phase Microextraction - Gas Chromatography - Mass Spectrometry)

DAAB - diazoaminobenzen

DDT - dichlordifenyltrichlormethylmethan

DDTC - diethyldithiokarbamat sodný

DMA-80 - Direct Mercury Analysér

DMHg - dimethylrtuť

DOC - rozpuštěný organický uhlík (Dissolved Organic Carbon)

DOM - rozpuštěná organická hmota (Dissolved Organic Matter)

DMHg - dimethylrtuť

DNA - deoxyribonukleová kyselina (Deoxyribonucleic acid)

ECD - detektor elektronového záchytu (Electron Capture Detector)

EDTA - kyselina ethylendiamintetraoctová

EDXRF - energiově disperzní RTG-fluorescenční spektrometrie

EGDMA - ethylenglykoldimethylakrylát

EOF - elektroosmotický tok (Electroosmotic Flow)

ET-AAS - atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (Electrothermal - Atomic Absorption Spectrometry)

EtHg - sloučeniny ethylrtuti

EtHg<sup>+</sup> - kation ethylrtuti

event. - eventuálně

F-AAS - plamenová atomová absorpční spektrometrie (Flame Atomic Absorption Spectrometry)

FI - průtokový injekční systém (Flow Injection)

FI-CV-AAS - průtokový injekční systém atomové absorpční spektrometrie s generováním studených par rtuti (Flow Injection - Cold Vapour - Atomic Absorption Spectrometry)

FI-CV-AFS - průtokový injekční systém atomové fluorescenční spektrometrie s generováním studených par rtuti (Flow Injection - Cold Vapour - Atomic Fluorescence Spectrometry)

FI-ICP-MS - průtokový injekční systém hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Flow Injection - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry)

FIA-CV-AFS - průtokový injekční systém atomové fluorescenční spektrometrie s generováním studených par rtuti (Flow Injection Analysis - Cold Vapour - Atomic Fluorescence Spectrometry)

GC - plynová chromatografie (Gas Chromatography)

GC-AFS - plynová chromatografie ve spojení s atomovou fluorescenční spektrometrií (Gas Chromatography - Atomic Fluorescence Spectrometry)

GC-CV-AAS - plynová chromatografie ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií s generováním studených par (Gas Chromatography - Cold Vapour - Atomic Absorption Spectrometry)

GC-CV-AFS - plynová chromatografie ve spojení s atomovou fluorescenční spektrometrií s generováním studených par (Gas Chromatography - Cold Vapour - Atomic Fluorescence Spectrometry)

GC-ECD - plynová chromatografie ve spojení s detektorem elektronového záchytu (Gas Chromatography - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry - Electron Capture Detector)

GC-ICP-MS - plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (Gas Chromatography - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry)

GSH - glutathion

H<sub>0</sub> - nulová hypotéza, která říká, že mezi soubory není statisticky průkazný žádný rozdíl

Hg(ONC)<sub>2</sub> - fulminát rtuťnatý, „třaskavá rtuť“

HG - tvorba hydridů, „generování těkavých sloučenin“ (Hydride Generation)

HG-AAS - atomová absorpční spektrometrie s tvorbou hydridů (Hydride Generation - Atomic Absorption Spectrometry)

HPCE-UV - vysoce účinná kapilární elektroforéza s ultrafialovou spektrometrií (High Performance Capillary Electrophoresis - Ultraviolet Spectrometry)

HPLC - vysoce účinná kapalinová chromatografie (High Performance Liquid Chromatography)

HPLC-AES-ICP- vysoce účinná kapalinová chromatografie ve spojení s atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (High Performance Liquid Chromatography - Atomic Emission Spectrometry - Inductively Coupled Plasma)

HPLC-AFS - vysoce účinná kapalinová chromatografie ve spojení s atomovou fluorescenční spektrometrií (High Performance Liquid Chromatography - Atomic Fluorescence Spectrometry)

HPLC-CV-AFS - vysoce účinná kapalinová chromatografie ve spojení s atomovou fluorescenční spektrometrií s generováním studených par rtuti (High Performance Liquid Chromatography - Cold Vapour - Atomic Fluorescence Spectrometry)

HPLC-ICP-MS - vysoce účinná kapalinová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (High Performance Liquid Chromatography - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry)

ICP-AES viz AES-ICP - atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Atomic Emission Spektrometry - Inductively Coupled Plasma)

ICP-MS - hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Inductively Coupled Plasma - Mass Spektrometry)

ICP-OES - optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spektrometry)

IEC - iontově výměnná chromatografie (Ion Exchange Chromatography)

IUPAC - mezinárodní unie pro čistou a užitnou chemii (International Union of Pure and Appplied Chistry)

konc. - koncentrovaná

LLE - extrakce kapaliny kapalinou, extrakce v systému kapalina-kapalina (Liquid-Liquid Extraction)

LOD - mez detekce, detekční limit (Limit of Detection)

LOQ - mez stanovitelnosti (Limit of Quantitation)

MAA - kyselina merkaptopropionová

MAE - mikrovlnně asistovaná extrakce (Microwave-Assisted Extraction)

Me<sup>2+</sup> - kation kovu 2+

MeHg - sloučeniny methylrtuti

MeHg<sup>+</sup> - kation methylrtuti

MeHgSMe - methylsulfid (mono)methylrtuti (Methylmercury Methyl Sulphide) zdroj:  
[http://books.google.cz/books?id=23aTfP1TkxsC&dq=MeHgSMe&source=gbs\\_navlinks\\_s](http://books.google.cz/books?id=23aTfP1TkxsC&dq=MeHgSMe&source=gbs_navlinks_s)

MeOH - methanol

MIP-AES - atomová emisní spektrometrie s mikrovlnně indukovaným plazmatem (Microwave Induced Plasma - Atomic Emission Spektrometry)

MIP-SPE-CV-AAS - extrakce tuhou fází ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií s generováním studených par a s mikrovlnně indukovaným plazmatem (Microwave Induced Plasma - Solid Phase Extraction - Cold Vapour - Atomic Absorption Spektrometry)

MLC - micelární kapalinová chromatografie (Micellar Liquid Chromatography)

MNA - kyselina 2-merkaptotonikotinová

MS - hmotnostní spektrometrie (Mass Spektrometry)

n - počet

NAA - neutronová aktivační analýza (Neutron Activation Analysis)

NaBEt<sub>4</sub> - tetraethylboritan sodný

NaBPh<sub>4</sub> - tetrafenylboritan sodný

NaBPr<sub>4</sub> - tetrapropylboritan sodný

NACE - kapilární elektroforéza v nevodném prostředí (Non-Aqueous Capillary Electrophoresis)

NTA - nitrilotrioctová kyselina

Obr. - obrázek

orgHg - suma organických forem rtuti

p - hladina významnosti

PA - polyakryl

PDMS - polydimethylsiloxan

PDMS/DVB - polydimethylsiloxan/divinylbenzen (polydimethylsiloxane/  
divinylbenzene)

PhHg - sloučeniny fenylrtuti

PhHg<sup>+</sup> - kation fenylrtuti

PE - polyethylen

PE - zrychlená (tlaková) extrakce (Pressurised Extraction)

PET - polyethylentereftalát

PFE - vysokotlaká fluidní extrakce (Pressurised Fluid Extraction)

PLE - zrychlená (tlaková) extrakce rozpouštědlem (Pressurised Liquid Extraction)

POP - 2,5-difenyloxazol (2,5-diphenyloxazole)

POPOP - 1,4-bis[5-fenyl-2-oxazolin]benzen (1,4-bis[5-phenyl-2-oxazolyl]benzene)

PORAPAK<sup>®</sup> - styren-divinylbenzenový kopolymer

PP - polypropylen

PSE - zrychlená (tlaková) extrakce rozpouštědlem (Pressurised Solid Extraction)

PT-GC-FTIR-AAS - = tzv. „multi-tandemová“ analytická technika, bez českého ekvivalentu názvu (první krok je vyublávání těkavého analytu z kapalného vzorku a pak jeho následné zachycení... (Purge and Trap - Gas Chromatography - Fourier Transform Infrared - Atomic Absorption Spectrometry)

PTFE - polytetrafluorethylen (Teflon)

PVC - polyvinylchlorid

QF-AAS – atomová absorpční spektrometrie s křemenným atomizátorem (Quartz Furnace - Atomic Absorption Spectrometry)

resp. - respektive

RP-HPLC - kapalinová chromatografie na reverzní fázi (Reverse Phase - High Performance Liquid Chromatography)

rpm - otáčky za minutu (Revolutions per Minute)

Rsd - relativní směrodatná odchylka (Relative Standard Development)

ř. km - říční kilometr

S-XRF - synchrotronem indukovaná RTG fluorescence



Sd - směrodatná odchylka (Standard Deviation)

SCF - sulfhydrylové bavlněné vlákno (Sulfhydril Cotton Fibre)

SCF-SPE-DMA-80 - extrakce tuhou fází na sulfhydrylovém bavlněném vlákne s detekcí pomocí DMA-80 (Sulfhydril Cotton Fibre - Solid Phase Extraction - DMA-80)

SCF-SPE-HPLC-CV-AAS - extrakce tuhou fází na sulfhydrylovém bavlněném vlákne ve spojení s vysoce účinnou kapalinovou chromatografií a atomovou absorpční spektrometrií s technikou generování studených par (Sulfhydril Cotton Fibre - Solid Phase Extraction - High Performance Liquid Chromatography - Cold Vapour - Atomic Absorption Spectrometry)

SCF-SPE-HPLC-ICP-MS - extrakce tuhou fází na sulfhydrylovém bavlněném vlákne ve spojení s vysoce účinnou kapalinovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (Sulfhydril Cotton Fibre - Solid Phase Extraction - High Performance Liquid Chromatography - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry)

SEC - chromatografická separace podle velikosti částic (Size Exclusion Chromatography)

SF - nadkritická tekutina (Supercritical Fluid)

SFC - chromatografie v nadkritické tekutině (Supercritical Fluid Chromatography)

SFE - superkritická fluidní extrakce (Supercritical Fluid Extraction)

Sox. - extrakce v Soxhletově extraktoru

SPE - extrakce na pevné fázi, extrakce tuhou fází (Solid Phase Extraction)

SPE-FIAS-CV-AAS - extrakce tuhou fází ve spojení s průtokovým injekčním systémem atomové absorpční spektrometrie s generováním studených par rtuti (Solid Phase Extraction - Flow Injection Analysis - Cold Vapour - Atomic Absorption Spectrometry)

SPE-HPLC-CV-AFS - extrakce tuhou fází ve spojení s vysoce účinnou kapalinovou chromatografií a atomovou fluorescenční spektrometrií s technikou generování studených par (Solid Phase Extraction - High Performance Liquid Chromatography - Cold Vapour - Atomic Fluorescence Spectrometry)

SPME - mikroextrakce na pevné fázi, mikroextrakce tuhou fází (Solid Phase Microextraction)

SPME-GC - tandemová technika mikroextrakce tuhou fází ve spojení s plynovou chromatografií (Solid Phase Microextraction - Gas Chromatography)

SPME-GC-MS - tandemová technika mikroextrakce tuhou fází ve spojení s plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií (Solid Phase Microextraction - Gas Chromatography - Mass Spectrometry)

SRP - fáze obohacená tenzidem (Surfactant Rich Phase)

sv - počet stupňů volnosti

SV - stripovací (rozpouštěcí) voltametrie (Stripping Voltametry)

Tab. - tabulka

T-Hg - celkový obsah rtuti (Total-Hg)

TENAX GR<sup>TM</sup> - polymerní 2,6-difenylenoxid s příměsí 30% grafitu

TENAX TA<sup>TM</sup> - polymerní 2,6-difenylenoxid

TLC - tenkovrstvá chromatografie, chromatografie na tenké vrstvě (Thin Layer  
Chromatography)

TMA-254 - Trace Mercury Analysér

TMAH - tetramethylamonium hydroxid

TOC - celkový organický uhlík (Total Organic Carbon)

TTHA - kyselina triethylentetraaminhexaoctová

UAE - extrakce podpořená ultrazvukem (Ultrasound-Assisted Extraction)

UV - ultrafialový (Ultraviolet)

UV-VIS - spektrometrie ve viditelné a ultrafialové oblasti (Ultraviolet - Visible  
Spectrometry)

VP - vinylpyridin

vz. - vzorek

X<sup>-</sup> - anion, nejčastěji v podobě halogenidu, dusičnanu, sulfidu nebo síranu

**Pozn.:** *Pokud není uvedeno jinak, měření obsahu Hg bylo provedeno na přístroji  
AMA-č. 2, tzn. na citlivějším přístroji AMA-254*

## **Příloha č. 2:**

### **Tabulky a grafy k extrakcím v systému kapalina-kapalina**

**Tabulky č. 22a - 22e:** Naměřené hodnoty obsahu Hg v jednotlivých frakcích a stanovení obsahu T-Hg v sedimentu z nádrže Naděje

**Tabulka č. 22a:** Naměřené hodnoty obsahu Hg v HCl frakci sedimentu z nádrže Naděje

HCl frakce	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		30 manual 35, 120, 45	1,02	1,64	0,57	34,60
			2,13			
			1,79			
1. opakování	± 1		5,32	5,17	0,26	4,99
			5,32			
			4,88			
2. opakování	± 1		4,70	4,97	0,30	6,13
			4,91			
			5,30			
3. opakování	± 1		5,19	4,98	0,28	5,60
			5,24			
			4,82			
		4,67				

**Tabulka č. 22b:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v toluenové frakci sedimentu z nádrže Naděje

TOLUE- NOVÁ frakce	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		30 manual 60, 150, 45	3,47	3,82	0,33	8,56
			4,12			
			3,85			
1. opakování	± 1		3,42	3,38	0,12	3,44
			3,25			
			3,48			
2. opakování	± 1		4,01	4,01	0,49	12,29
			4,51			
			3,52			
3. opakování	± 1		1,43	1,73	0,39	22,51
			1,29			
			1,58			
		2,17				
		2,93				

**Tabulka č. 22c:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v cysteinové frakci sedimentu z nádrže Naděje

CYSTEI-NOVÁ frakce	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		50 manual 35, 120, 45	1,95	<b>1,49</b>	0,32	21,62
			1,22			
			1,32			
			1,48			
1. opakování	± 1		1,03	<b>1,24</b>	0,19	15,29
			1,37			
			1,33			
2. opakování	± 1		1,28	<b>1,15</b>	0,12	10,27
			1,06			
			1,10			
3. opakování	± 1		1,39	<b>1,45</b>	0,40	27,99
			1,10			
		2,03				
		1,26				

**Tabulka č. 22d:** Naměřené hodnoty obsahu Hg v reziduální frakci sedimentu z nádrže Naděje

REZIDU-ÁLNÍ frakce	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
1. opakování	± 50	manual 10, 120, 45	18,12	<b>18,67</b>	2,41	12,88
			16,59			
			21,30			
2. opakování	± 50		13,82	<b>12,85</b>	1,02	7,97
			11,78			
			12,94			
3. opakování	± 50		12,68	<b>12,51</b>	0,18	1,47
			12,55			
			12,31			

**Tabulka č. 22e:** Naměřené hodnoty obsahu T-Hg v sedimentu z nádrže Naděje

Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	x [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.g <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
± 50	manual 10, 120, 45	49,49	<b>44,15</b>	5,12	11,60
		43,66			
		39,29			

**Tabulky č. 23a - 23e:** Naměřené hodnoty obsahu Hg v jednotlivých frakcích sedimentu CRM-580 a včetně vyjádření zastoupení (v absolutních číslech a procentech) Hg v jednotlivých frakcích

**Tabulka č. 23a:** Naměřené hodnoty obsahu Hg v HCl frakci sedimentu CRM-580

HCl frakce	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		15 manual 35, 120, 45	14,91	<b>15,12</b>	0, 81	5,37
			16,01			
			14,43			
1. opakování	1,0006	35, 120, 45	8808,38	<b>9807,45</b>	1438,74	14,67
			11456,50			
			9157,48			
2. opakování	1,0004	10 manual 35, 120, 45	9477,22	<b>9338,40</b>	150,62	1,61
			9359,71			
			9178,26			
3. opakování	1,0000	35, 120, 45	8633,80	<b>8580,86</b>	111,74	1,30
			8656,30			
			8452,50			

**Tabulka č. 23b:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v toluenové frakci sedimentu CRM-580

TOLUE- NOVÁ frakce	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		30 manual 60, 150, 45	1,88	<b>1,76</b>	0,12	6,75
			1,77			
			1,64			
1. opakování	1,0006	30 manual 60, 150, 45	3,14	<b>3,03</b>	0,10	3,47
			2,93			
			3,01			
2. opakování	1,0004	60, 150, 45	2,91	<b>2,84</b>	0,08	2,80
			2,86			
			2,76			
3. opakování	1,0000	60, 150, 45	2,75	<b>2,66</b>	0,08	3,01
			2,61			
			2,62			

**Tabulka č. 23c:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v cysteinové frakci sedimentu CRM-580

CYSTEI-NOVÁ frakce	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		50 manual 35, 120, 45	10,28	11,40	1,07	9,35
			12,40			
			11,53			
1. opakování	1,0006		16,84	17,58	0,69	3,91
			18,21			
			17,69			
2. opakování	1,0004		15,46	15,62	0,54	3,46
			15,19			
			16,23			
3. opakování	1,0000	16,78	17,21	1,28	7,44	
		16,21				
		18,66				

**Tabulka č. 23d:** Naměřené hodnoty obsahu Hg v reziduální frakci sedimentu CRM-580

REZIDU-ÁLNÍ frakce	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
1. opakování	0,9	manual 10, 120, 45	91147,50	128408,83	37824,29	29,46
	1,0		166772,31			
	0,9		127307,05			
2. opakování	0,8		234383,22	249488,66	100959,63	40,47
	0,9		357149,99			
	0,9		156932,92			
3. opakování	0,9		190720,00	172073,33	56829,63	33,03
	1,0		108263,00			
	0,7		217237,49			

**Tabulka č. 23e:** Absolutní a procentuální zastoupení Hg v jednotlivých frakcích

Frakce	Hg celkem ve frakci [μg.g <sup>-1</sup> ]	Obsah Hg [%]
F1 - chlorovodíková	92,271	69,902
F2 - toluenová	0,039	0,029
F3 - cysteinová	0,056	0,049
F4 - reziduální	183,379	138,923

**Tabulky č. 24a - 24e:** Naměřené hodnoty obsahu Hg v jednotlivých frakcích a stanovení obsahu T-Hg v sedimentu z nádrže Skalka u vzorku č. 362/4

**Tabulka č. 24a:** Naměřené hodnoty obsahu Hg v HCl frakci sedimentu z nádrže Skalka u vzorku č. 362/4

HCl frakce	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		30 manual 35, 120, 45	4,05	<b>4,09</b>	0,06	1,50
			4,07			
			4,16			
1. opakování	0,5033		272,99	<b>281,06</b>	5,49	1,95
			286,71			
			281,25			
			285,41			
			278,95			
2. opakování	0,5024		279,35	<b>275,35</b>	3,70	1,34
			272,06			
			274,64			
3. opakování	0,5035		307,91	<b>305,91</b>	2,00	0,65
		305,91				
		303,91				

**Tabulka č. 24b:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v toluenové frakci sedimentu z nádrže Skalka u vzorku č. 362/4

TOLUE- NOVÁ frakce	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		30 manual 60, 150, 45	1,41	<b>1,44</b>	0,08	5,56
			1,37			
			1,55			
			1,42			
1. opakování	0,5033		1,42	<b>1,43</b>	0,28	19,91
			1,72			
			1,15			
2. opakování	0,5024		1,34	<b>1,35</b>	0,20	14,81
			1,15			
			1,55			
3. opakování	0,5035		1,45	<b>1,49</b>	0,14	9,45
			1,65			
		1,37				

**Tabulka č. 24c:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v cysteinové frakci sedimentu z nádrže Skalka u vzorku č. 362/4

CYSTEI-NOVÁ frakce	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		50 manual 35, 120, 45	3,88	3,73	0,15	4,15
			3,57			
			3,88			
1. opakování	0,5033		23,73	22,15	1,38	6,22
			21,23			
			21,49			
2. opakování	0,5024		12,43	11,45	10,02	7,13
			10,14			
			11,77			
3. opakování	0,5035	148,36	140,46	22,89	12,52	
		129,19				
		143,84				

**Tabulka č. 24d:** Naměřené hodnoty obsahu Hg v reziduální frakci sedimentu z nádrže Skalka u vzorku č. 362/4

REZIDU-ÁLNÍ frakce	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
1. opakování	± 15	manual 10, 120, 45	600,74	597,33	8,54	1,43
	± 15		587,61			
	± 15		603,63			
2. opakování	10 - 11		620,17	633,10	11,57	1,83
	10 - 11		642,47			
	10 - 11		636,66			
3. opakování	10 - 11		687,37	638,75	55,33	8,66
	10 - 11		567,74			
	10 - 11		622,30			
	10 - 11	677,59				

**Tabulka č. 24e:** Naměřené hodnoty obsahu T-Hg v sedimentu z nádrže Skalka u vzorku č. 362/4

Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	x [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.g <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
± 10	manual 10, 120, 45	5291,69	5301,52	44,50	0,84
± 10		5262,76			
± 10		5350,11			



**Tabulky č. 25a - 25y:** Naměřené hodnoty obsahu Hg v jednotlivých frakcích a stanovení obsahu T-Hg v sedimentu z nádrže Skalka u vzorku č. 362/5

**Tabulka č. 25a:** Naměřené hodnoty obsahu Hg v HCl frakci sedimentu z nádrže Skalka u vzorku č. 362/5

HCl frakce	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		30 manual 35, 120, 45	1,32	<b>1,44</b>	0,11	7,53
			1,46			
			1,53			
1. opakování	0,5007		334,80	<b>344,76</b>	9,42	2,73
			353,54			
			345,94			
2. opakování	0,5002		348,98	<b>338,86</b>	8,90	2,63
			332,23			
			335,38			
3. opakování	0,5002	332,74	<b>329,30</b>	3,24	0,99	
		328,88				
		326,30				

**Tabulka č. 25b:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v toluenové frakci sedimentu z nádrže Skalka u vzorku č. 362/5

TOLUE- NOVÁ frakce	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		30 manual 60, 150, 45	3,02	<b>2,91</b>	0,10	3,44
			2,84			
			2,86			
1. opakování	0,5007		2,48	<b>2,46</b>	0,04	1,77
			2,49			
			2,41			
2. opakování	0,5002		2,31	<b>2,31</b>	0,01	0,61
			2,32			
			2,29			
3. opakování	0,5002	2,24	<b>2,21</b>	0,08	3,81	
		2,28				
		2,12				

**Tabulka č. 25c:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v cysteinové frakci sedimentu z nádrže Skalka u vzorku č. 362/5

CYSTEI-NOVÁ frakce	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		50 manual 35, 120, 45	3,88	3,73	0,15	4,15
			3,57			
			3,88			
1. opakování	0,5007		3,32	3,12	0,18	5,85
			2,97			
2. opakování	0,5002		3,32	2,72	0,10	3,62
			2,74			
3. opakování	0,5002		2,81	10,31	1,41	13,65
			2,62			
		9,78				
		9,24				
		11,90				

**Tabulka č. 25d:** Naměřené hodnoty obsahu Hg v reziduální frakci sedimentu z nádrže Skalka u vzorku č. 362/5

REZIDU-ÁLNÍ frakce	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
1. opakování	10 - 11	manual 10, 120, 45	612,12	647,00	35,34	5,40
	10 - 11		646,08			
	10 - 11		682,79			
2. opakování	10 - 11		629,75	612,44	29,00	4,74
	10 - 11		628,60			
	10 - 11		578,96			
3. opakování	10 - 11		603,15	604,74	48,06	7,95
	10 - 11		557,49			
	10 - 11		653,57			

**Tabulka č. 25e:** Naměřené hodnoty obsahu T-Hg v sedimentu z nádrže Skalka u vzorku č. 362/5

Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	x [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.g <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
10,7	manual 10, 120, 45	6813,69	6916,11	234,78	3,39
9,1		6749,94			
10,1		7184,70			

**Tabulka č. 26 (1. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro CRM-580

CRM - 580 - cysteinová frakce (1. část)									
Název vzorku	Opakování	x naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd orgHg [%]	Dávkovaný objem [μl]	Způsob dávkování	Stáří vzorku [den]	Navážka [g]	Extrakční objem [ml]
CRM - 580	1.	17,58	0,69	3,91	50	manual	1.	1,0006	12
	2.	15,62	0,54	3,46				1,0004	
	3.	17,21	1,28	7,44				1,0000	
	blank	11,40	1,07	9,35					

**Tabulka č. 26 (2. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro CRM-580 - pokračování Tab. 26 (1. část)

CRM - 580 - cysteinová frakce (2. část)												
Název vzorku	Vypočítaná orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	orgHg [%]	x orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	x orgHg [%]	Sd orgHg [%]	% cert. hodnoty [%]	x % cert. hodnoty [%]	Sd % cert. hodnoty [%]	Počet měření	Z-score
CRM - 580	74,10	132000	56,13	64,83	12,48	49,11	9,45	98,79	86,44	16,63	3	-5,00
	50,64		38,37					67,52				
	69,75		52,84					93,00				

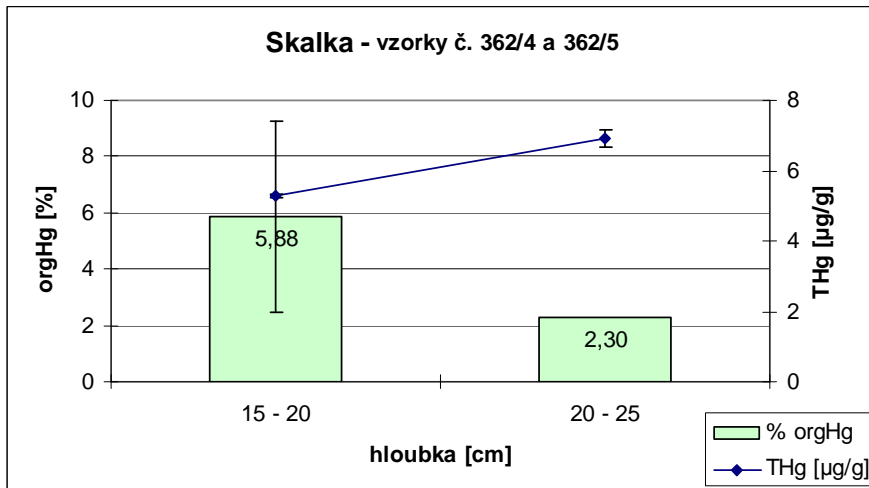
**Tabulka č.27 (1. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorky č. 362/4 a 362/5 sedimentu z nádrže Skalka

SKALKA vzorky č. 362/4 a362/5 - cysteinová frakce (1. část)										
Název vzorku	Hloubka [cm]	Opakování	x naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd orgHg [%]	Dávkovaný objem [μl]	Způsob dávkování	Stáří vzorku [den]	Navážka [g]	Extrakční objem [ml]
SKALKA 362/4	15 - 20	1.	22,15	1,38	6,22	50	manual	1.	0,5033	12
		2.	11,45	1,18	10,28				0,5024	
		3.	140,46	10,02	7,13				0,5035	
		blank	3,73	0,15	4,15					
SKALKA 362/5	20 - 25	1.	3,12	0,18	5,85	50	manual	1.	0,5007	12
		2.	2,72	0,10	3,62				0,5002	
		3.	10,31	1,41	13,65				0,5002	
		blank	3,73	0,15	4,15					

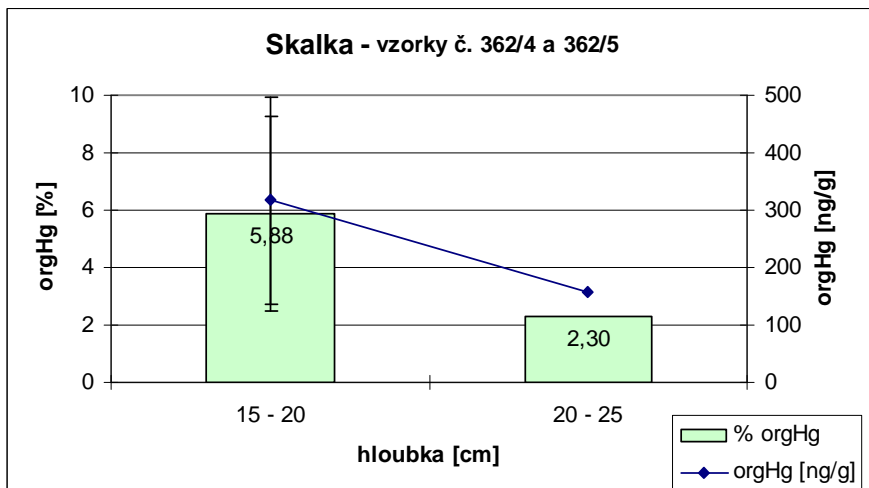
**Tabulka č. 27 (2. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorky č. 362/4 a 362/5 sedimentu z nádrže Skalka - pokračování Tab. 27 (1. část)

SKALKA vzorky č. 362/4 a362/5 - cysteinová frakce (2. část)							
Název vzorku	Vypočítaná orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	orgHg [%]	x orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	x % orgHg [%]	Sd % orgHg [%]
SKALKA 362/4	439,15	5301,52	8,28	311,74	180,18	5,88	3,40
	184,33		3,48				
	3258,77*		61,47*				
SKALKA 362/5	-14,71*	6916,11	-0,21*	157,79		2,30	
	-24,20*		-0,35*				
	157,79		2,30				

\*Pozn.: odlehlá hodnota, není zahrnuta v dalších výpočtech



**Obrázek č. 31:** Grafické vyjádření hodnoty průměru % orgHg a naměřené hodnoty T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro vzorky sedimentu z nádrže Skalka č. 362/4 a 362/5



**Obrázek č. 32:** Grafické vyjádření hodnoty průměru % orgHg a naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro vzorky sedimentu z nádrže Skalka č. 362/4 a 362/5

### **Příloha č. 3:**

**Tabulky a grafy k extrakci v systému kapalina-kapalina s mikrovlnným ohřevem**

**Tabulky č. 28a - 28d:** Naměřené hodnoty obsahu Hg v jednotlivých frakcích

**Tabulka č. 28a:** Naměřené hodnoty obsahu Hg v HCl frakci sedimentu CRM-580

HCl frakce	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		10 manual 35, 120, 45	17,50	<b>14,80</b>	2,56	17,91
			14,70			
			12,20			
1. opakování	0,9998	10 manual 35, 120, 45	3389,84	<b>3947,59</b>	820,28	20,78
			4889,44			
			3563,48			
2. opakování	0,9999	10 manual 35, 120, 45	3535,32	<b>3541,74</b>	42,34	1,20
			3586,93			
			3502,98			

**Tabulka č. 28b:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v toluenové frakci sedimentu CRM-580

TOLUE- NOVÁ frakce	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		30 manual 60, 150, 45	3,84	<b>3,53</b>	0,33	9,34
			3,58			
			3,19			
1. opakování	0,9998	30 manual 60, 150, 45	3,45	<b>3,27</b>	0,15	4,70
			3,21			
			3,16			
2. opakování	0,9999	30 manual 60, 150, 45	2,48	<b>2,87</b>	0,30	10,66
			3,07			
			2,79			

**Tabulka č. 28c:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v cysteinové frakci sedimentu CRM-580

CYSTEI- NOVÁ frakce	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		50 manual 35, 120, 45	2,98	<b>3,30</b>	0,31	9,24
			3,34			
			3,58			
1. opakování	0,9998	50 manual 35, 120, 45	21,07	<b>21,92</b>	0,74	3,37
			22,39			
			22,29			
2. opakování	0,9999	50 manual 35, 120, 45	31,04	<b>26,94</b>	3,55	13,18
			25,05			
			24,74			

**Tabulka č. 28d:** Naměřené hodnoty obsahu Hg v reziduální frakci sedimentu CRM-580

REZIDU- ÁLNÍ frakce	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
1. opakování	0,7	manual 10, 120, 45	153470,99	<b>130463,99</b>	20225,32	15,50
	1,1		122435,00			
	0,9		115486,18			
2. opakování	1,1	manual 10, 120, 45	122175,00	<b>159882,34</b>	41386,22	25,89
	1,1		186149,99			
	0,8		181322,10			

**Tabulka č.29 (1. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro CRM-580

CRM - 580 - cysteinová frakce - MAE (1. část)									
Název vzorku	Opakování	x naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd orgHg [%]	Dávkovaný objem [μl]	Způsob dávkování	Stáří vzorku [den]	Navážka [g]	Extrakční objem [ml]
CRM - 580	1.	21,92	0,74	3,37	50	manual	1.	0,9998	12
	2.	26,94	3,55	13,18				0,9999	
	blank	3,30	0,31	9,24					

**Tabulka č.29 (2. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro CRM-580 - pokračování Tab. 29 (1. část)

CRM - 580 - cysteinová frakce - MAE (2. část)												
Název vzorku	Vypočítaná orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	orgHg [%]	x orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	x orgHg [%]	Sd orgHg [%]	% cert. hodnoty [%]	x % cert. hodnoty [%]	Sd % cert. hodnoty [%]	Počet měření	Z-score
CRM - 580	283,73	132000	214,95	253,59	42,64	0,192	0,032	378,31	338,11	56,85	2	68,07
	223,44		169,27					297,92				



## **Příloha č. 4:**

### **Tabulky a grafy k extrakci tuhou fází**

**Tabulky č. 30a a 30b:** Obsah celkové rtuti v nové a recyklované kolonce LiChrolut RP-18 po promytí methanolem

**Tabulka č. 30a:** Obsah celkové rtuti v nové kolonce LiChrolut RP-18 po promytí 3x 2ml methanolu

<b>NOVÁ KOLONKA</b>	<b>Dávkování [μl] + čas sušení, rozkladu a vypuzování [s]</b>	<b>Naměřené hodnoty T-Hg [ng.ml<sup>-1</sup>]</b>	<b>x [ng.ml<sup>-1</sup>]</b>	<b>Sd [ng.ml<sup>-1</sup>]</b>	<b>Rsd [%]</b>		
1. frakce	30 autosampler 60, 150, 45	0,78	0,56	0,19	33,37		
2. frakce		0,47					
		0,44					
		0,42					
3. frakce		0,43	0,41			0,01	3,00
		0,42					
		0,39					
3. frakce		0,41	0,40			0,02	4,34
		0,42					
	0,42						

**Tabulka č. 30b:** Obsah celkové rtuti v recyklované kolonce LiChrolut RP-18 po promytí 3x 2ml methanolu

<b>RECYKLOVANÁ KOLONKA</b>	<b>Dávkování [μl] + čas sušení, rozkladu a vypuzování [s]</b>	<b>Naměřené hodnoty T-Hg [ng.ml<sup>-1</sup>]</b>	<b>x [ng.ml<sup>-1</sup>]</b>	<b>Sd [ng.ml<sup>-1</sup>]</b>	<b>Rsd [%]</b>		
1. frakce	30 autosampler 60, 150, 45	0,37	0,39	0,03	8,85		
2. frakce		0,42					
		0,36					
		0,38					
3. frakce		0,39	0,38			0,01	3,15
		0,36					
		0,38					
3. frakce		0,34	0,36			0,02	6,11
		0,38					
	0,38						

## **Příloha č. 5:**

### **Tabulky k extrakci s použitím iontoměniče**

**Tabulky č. 31a - 31c a 32a - 32c:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v extraktu 2M HCl s ionexem sedimentu CRM-580 pro pokus č. 1 – časová stálost pro dávkování 10 µl (31a - 31c) a 100 µl (32a - 32c)

**Tabulka č. 31a:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu CRM-580 pro dávkování 10 µl - změřeno 1. den

CRM - 580 pokus č. 1 DEN 1.	Navážka [g]	Dávkování [µl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		10 autosampler	3,16	3,28	0,11	3,32
			3,32			
			3,36			
1. opakování	0,9983	35, 120, 45	9,09	9,50	0,48	5,01
			10,01			
			9,88			
			9,57			
			8,93			

**Tabulka č. 31b:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu CRM-580 pro dávkování 10 µl - změřeno 3. den

CRM - 580 pokus č. 1 DEN 3.	Navážka [g]	Dávkování [µl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		10 autosampler	4,18	3,96	0,17	4,32
			3,84			
			3,91			
			3,78			
			4,10			
1. opakování	0,9983	35, 120, 45	10,78	10,06	0,42	4,14
			9,99			
			9,89			
			9,88			
			9,74			

**Tabulka č. 31c:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu CRM-580 pro dávkování 10 µl - změřeno 8. den

CRM - 580 pokus č. 1 DEN 8.	Navážka [g]	Dávkování [µl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		10 manual	2,71	2,47	0,21	8,48
			2,31			
			2,40			
1. opakování	0,9983	35, 120, 45	8,01	8,57	1,01	11,79
			9,74			
			7,96			

**Tabulka č. 32a:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu CRM-580 pro dávkování 100 µl - změřeno 2. den

CRM - 580 pokus č. 1 DEN 2.	Navážka [g]	Dávkování [µl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		100 autosampler 60, 120, 45	1,48	1,48	0,07	5,03
			1,44			
			1,43			
			1,43			
			1,61			
1. opakování	0,9983	100 autosampler 60, 120, 45	5,33	5,33	0,09	1,75
			5,32			
			5,29			
			5,24			
			5,49			

**Tabulka č. 32b:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu CRM-580 pro dávkování 100 µl - změřeno 3. den

CRM - 580 pokus č. 1 DEN 3.	Navážka [g]	Dávkování [µl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		100 autosampler 60, 120, 45	1,36	1,42	0,04	3,02
			1,39			
			1,43			
			1,45			
			1,46			
1. opakování	0,9983	100 autosampler 60, 120, 45	5,99	6,04	0,04	0,69
			6,02			
			6,06			
			6,03			
			6,10			

**Tabulka č. 32c:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu CRM-580 pro dávkování 100 µl - změřeno 8. den

CRM - 580 pokus č. 1 DEN 8.	Navážka [g]	Dávkování [µl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		100 manual 60, 120, 45	1,23	1,26	0,03	2,35
			1,29			
			1,25			
1. opakování	0,9983	100 manual 60, 120, 45	5,25	5,31	0,08	1,57
			5,41			
			5,27			

**Tabulky č. 33a - 33c a 34a - 34c:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v extraktu 2M HCl s ionexem sedimentu CRM-580 pro pokus č. 1 – časová stálost pro dávkování 10 µl (33a - 33c) a 100 µl (34a - 34c)

**Tabulka č. 33a:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu CRM-580 pro dávkování 10 µl - změřeno 1. den

CRM - 580 pokus č. 2 DEN 1.	Navážka [g]	Dávkování [µl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		10 autosampler 35, 120, 45	2,48	2,41	0,14	5,94
			2,50			
			2,24			
1. opakování	1,0022		7,71	7,82	0,45	5,75
			8,62			
			7,69			
			7,53			
			7,57			
2. opakování	1,0029		7,78	7,55	0,26	3,45
			7,12			
		7,67				
		7,67				
		7,51				
3. opakování	1,0000	11,39	11,46	0,19	1,69	
		11,17				
		11,49				
		11,65				
		11,61				

**Tabulka č. 33b:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu CRM-580 pro dávkování 10 µl - změřeno 2. den

CRM - 580 pokus č. 2 DEN 2.	Navážka [g]	Dávkování [µl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		10 manual 35, 120, 45	2,37	2,41	0,35	14,48
			2,78			
			2,08			
1. opakování	1,0022		9,39	9,25	1,14	12,34
			10,31			
			8,04			
2. opakování	1,0029		9,59	9,40	1,00	10,65
			10,30			
			8,32			
3. opakování	1,0000		10,94	10,47	0,50	4,76
		9,95				
		10,53				

**Tabulka č. 33c:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu CRM-580 pro dávkování 10 µl - změřeno 8. den

CRM - 580 pokus č. 2 DEN 8.	Navážka [g]	Dávkování [µl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		10 manual 35, 120, 45	2,96	2,62	0,29	11,26
			2,41			
			2,48			
1. opakování	1,0022		25,78*	28,23*	9,74	34,52
			19,94*			
			38,96*			
2. opakování	1,0029		16,97	14,95	1,76	11,76
			14,10			
			13,79			
3. opakování	1,0000		17,72	16,09	1,87	11,84
		16,49				
		14,04				

\* pozn. sedlina na dně – sedimentace nerozpustných forem nebo kontaminace

**Tabulka č. 34a:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu CRM-580 pro dávkování 100 µl - změřeno 1. den

CRM - 580 pokus č. 2 DEN 1.	Navážka [g]	Dávkování [µl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		100 autosampler 60, 120, 45	0,57	0,58	0,01	1,18
			0,59			
			0,58			
			0,57			
			0,58			
1. opakování	1,0022		4,25	4,25	0,04	0,90
			4,28			
			4,29			
			4,24			
			4,19			
2. opakování	1,0029	4,77	4,69	0,06	1,19	
		4,69				
		4,73				
		4,66				
		4,62				
3. opakování	1,0000	7,31	7,22	0,09	1,22	
		7,29				
		7,24				
		7,17				
		7,10				

**Tabulka č. 34b:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu CRM-580 pro dávkování 100 µl - změřeno 2. den

CRM - 580 pokus č. 2 DEN 2.	Navážka [g]	Dávkování [µl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		100 manual 60, 120, 45	0,93	<b>0,87</b>	0,06	6,87
			0,89			
			0,81			
1. opakování	1,0022		4,36	<b>4,67</b>	0,29	6,15
			4,93			
			4,73			
2. opakování	1,0029		5,44	<b>5,39</b>	0,05	0,94
			5,34			
			5,41			
3. opakování	1,0000	7,21	<b>7,25</b>	0,05	0,71	
		7,23				
		7,30				

**Tabulka č. 34c:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu CRM-580 pro dávkování 100 µl - změřeno 8. den

CRM - 580 pokus č. 2 DEN 8.	Navážka [g]	Dávkování [µl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		100 manual 60, 120, 45	1,29	<b>1,26</b>	0,03	2,01
			1,25			
			1,24			
1. opakování	1,0022		48,90*	<b>61,26*</b>	10,70	17,47
			67,82*			
			67,25*			
2. opakování	1,0029		12,94	<b>13,30</b>	1,57	11,83
			11,94			
			15,02			
3. opakování	1,0000	9,21	<b>9,27</b>	0,19	2,03	
		9,48				
		9,12				

\* pozn. sedlina na dně – sedimentace nerozpustných forem nebo kontaminace

**Tabulky č. 35 - 74 :** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v extraktu (2M HCl s ionexem) reálných vzorků sedimentů (lokalita, rok odběru a označení vzorku: Skalka 2003 (SK 362/5,6), Jordán 2004 (484/13,17,25,35 + 484/33 - 38), Ohře 2010 (132/5,6) a Skalka 2010 (132/7 - 14, 15 - 22, 24)) + vliv času (stabilita extraktů) a dávkovaného objemu na hodnotu orgHg

**Tabulka č. 35a:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka u vzorku č. 362/5 - měřeno 1. den při dávkování 10  $\mu$ l

SKALKA 362/5 u hráze říční km 243 – u limnigrafu DEN 1. 20 - 25 cm	Navážka [g]	Dávkování [ $\mu$ l] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		10 manual 35, 120, 45	0,36	0,44	0,08	17,33
			0,50			
			0,48			
1. opakování	0,5011	10 manual 35, 120, 45	4,50	4,93	0,46	9,38
			5,42			
			4,88			
2. opakování	0,5007	10 manual 35, 120, 45	7,17	8,11	0,83	10,23
			8,73			
			8,43			
3. opakování	0,5018	10 manual 35, 120, 45	6,03	5,58	0,73	13,14
			5,98			
			4,74			

**Tabulka č. 35b:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka u vzorku č. 362/5 - měřeno 25. den při dávkování 100  $\mu$ l

SKALKA 362/5 u hráze říční km 243 – u limnigrafu DEN 25. 20 - 25 cm	Navážka [g]	Dávkování [ $\mu$ l] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		100 manual 60, 120, 45	0,64	0,61	0,03	4,36
			0,63			
			0,59			
			0,60			
			0,58			
1. opakování	0,5011	100 manual 60, 120, 45	4,33	4,24	0,08	1,79
			4,31			
			4,22			
			4,24			
			4,14			
2. opakování	0,5007	100 manual 60, 120, 45	7,31	7,31	0,03	0,42
			7,31			
			7,28			
			7,35			
			7,28			
3. opakování	0,5018	100 manual 60, 120, 45	4,92	4,89	0,03	0,61
			4,89			
			4,86			

**Tabulka č. 36a:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka u vzorku č. 362/6 - měřeno 1. den při dávkování 10  $\mu$ l

SKALKKA 362/6 u hráze říční km 243 – u limnigrafu DEN 1. 25 - 30 cm	Navážka [g]	Dávkování [ $\mu$ l] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank a		10 manual 35, 120, 45	1,35	1,25	0,10	8,29
			1,14			
			1,27			
blank b			1,03	0,93	0,09	9,27
			0,86			
			0,89			
blank c			1,14	1,16	0,02	1,57
			1,16			
			1,18			
1. opakování	1,0025		5,52	5,76	0,32	5,64
			6,13			
			5,64			
2. opakování	1,0003	8,22	8,02	0,23	2,85	
		7,77				
		8,08				
3. opakování	1,0008	12,46	13,19	1,58	11,94	
		12,11				
		15,00				

**Tabulka č. 36b:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka u vzorku č. 362/6 - měřeno 8.-9. den při dávkování 10  $\mu$ l

SKALKKA 362/6 u hráze říční km 243 – u limnigrafu DEN 8.-9. 25 - 30 cm	Navážka [g]	Dávkování [ $\mu$ l] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		10 manual 35, 120, 45	-0,48*			
			-0,56*			
			-0,48*			
			-0,30*			
			0,17			
1. opakování	1,0025		5,72	5,83	0,07	1,27
			5,79			
			5,85			
			5,89			
			5,90			
2. opakování	1,0003		9,79	9,66	0,15	1,51
			9,72			
		9,41				
		9,67				
		9,69				
3. opakování	1,0008	13,52	13,29	0,55	4,12	
		13,49				
		12,32				
		13,44				
		13,67				

\*pozn.: hodnoty se záporným znaménkem jsou ve výpočtech uváděny jako 0



**Tabulka č. 36c:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka u vzorku č. 362/6 - měřeno 9. den při dávkování 20 µl

SKALKA 362/6 u hráze říční km 243 – u limniografu DEN 9. 25 - 30 cm	Navážka [g]	Dávkování [µl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		20 manual	-0,15*			
			-0,21*			
			0,11			
1. opakování	1,0025	60, 120, 45	5,34	5,35	0,02	0,30
			5,35			
			5,37			
2. opakování	1,0003	60, 120, 45	5,34	8,48	0,08	0,89
			8,45			
			8,43			
3. opakování	1,0008	60, 120, 45	8,45	11,47	0,10	0,87
			8,59			
			11,39			
			11,35			
			11,47			
			11,55			
			11,58			

\*pozn.: hodnoty se záporným znaménkem jsou ve výpočtech uváděny jako 0

**Tabulka č. 36d:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka u vzorku č. 362/6 - měřeno 9. den při dávkování 50 µl

SKALKA 362/6 u hráze říční km 243 – u limniografu DEN 9. 25 - 30 cm	Navážka [g]	Dávkování [µl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		50 manual	0,02	0,19	0,27	143,65
			0,05			
			0,50			
1. opakování	1,0025	60, 120, 45	4,19	4,23	4,00	0,94
			4,20			
			4,22			
2. opakování	1,0003	60, 120, 45	4,24	6,62	0,06	0,96
			4,29			
			6,71			
3. opakování	1,0008	60, 120, 45	6,64	10,00	0,12	1,21
			6,59			
			6,57			
			6,56			
			9,86			
			9,98			
			9,91			
			10,05			
			10,17			

**Tabulka č. 36e:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka u vzorku č. 362/6 - měřeno 9. den při dávkování 100 µl

SKALKA 362/6 u hráze říční km 243 – u limnigrafu DEN 9. 25 - 30 cm	Navážka [g]	Dávkování [µl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank			-0,87			
			-0,88			
			-0,85			
			-0,85			
			-0,84			
			-0,81			
			-0,81			
			-0,82			
1. opakování	1,0025	100 manual 60, 120, 45	1,08	3,38	0,04	1,08
			3,41			
			3,40			
			3,39			
			3,33			
2. opakování	1,0003	100 manual 60, 120, 45	3,34	5,79	0,05	0,95
			5,70			
			5,79			
			5,81			
			5,82			
3. opakování	1,0008	100 manual 60, 120, 45	5,84	10,00	0,86	8,62
			9,18			
			9,36			
			9,78			
			10,38			
			11,30			

\*pozn.: hodnoty se záporným znaménkem jsou ve výpočtech uváděny jako 0

**Tabulka č. 37a:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Jordán u vzorku č. 484/13 - měřeno 1. den při dávkování 10  $\mu\text{l}$

JORDÁN 484/13 lokality A1 přítoková část DEN 1. 0 – 3 cm	Navážka [g]	Dávkování [ $\mu\text{l}$ ] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		10 manual 35, 120, 45	0,29	<b>0,34</b>	0,07	21,26
			0,31			
			0,43			
1. opakování	1,0013	10 manual 35, 120, 45	1,50	<b>1,55</b>	0,07	4,73
			1,50			
			1,63			
2. opakování	1,0014	10 manual 35, 120, 45	0,93	<b>1,06</b>	0,11	10,65
			1,10			
			1,14			
3. opakování	1,0007	10 manual 35, 120, 45	0,92	<b>0,88</b>	0,03	3,93
			0,88			
			0,85			

**Tabulka č. 37b:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Jordán u vzorku č. 484/13 - měřeno 25. den při dávkování 100  $\mu\text{l}$

JORDÁN 484/13 lokality A1 přítoková část DEN 25. 0 – 3 cm	Navážka [g]	Dávkování [ $\mu\text{l}$ ] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		100 manual 60, 120, 45	0,52	<b>0,51</b>	0,04	7,53
			0,51			
			0,48			
			0,48			
			0,57			
1. opakování	1,0013	100 manual 60, 120, 45	0,79	<b>0,83</b>	0,03	3,95
			0,80			
			0,83			
			0,86			
			0,86			
2. opakování	1,0014	100 manual 60, 120, 45	0,89	<b>0,92</b>	0,06	6,76
			0,89			
			0,94			
			0,86			
			1,02			
3. opakování	1,0007	100 manual 60, 120, 45	0,86	<b>0,83</b>	0,07	8,54
			0,80			
			0,90			
			0,86			
			0,72			

**Tabulka č. 38a:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Jordán u vzorku č. 484/17- měřeno 1. den při dávkování 10  $\mu\text{l}$

<b>JORDÁN 484/17</b> lokalita A2 přítoková část <b>DEN 1.</b> <b>0 – 3 cm</b>	<b>Navážka</b> [g]	<b>Dávkování</b> [ $\mu\text{l}$ ] <b>čas sušení,</b> <b>rozkladu a</b> <b>vypuzování</b> <b>vzorku [s]</b>	<b>Naměřené</b> <b>hodnoty</b> <b>orgHg</b> [ng.ml <sup>-1</sup> ]	<b>x</b> [ng.ml <sup>-1</sup> ]	<b>Sd</b> [ng.ml <sup>-1</sup> ]	<b>Rsd</b> [%]
<b>blank</b>		10 manual 35, 120, 45	1,81 1,47 1,32	<b>1,53</b>	0,25	16,25
<b>1.</b> <b>opakování</b>	1,0008		2,28 2,20 2,21	<b>2,23</b>	0,05	2,08
<b>2.</b> <b>opakování</b>	1,0007		1,65 1,69 1,65	<b>1,66</b>	0,02	1,20
<b>3.</b> <b>opakování</b>	1,0016		2,11 2,02 2,41	<b>2,18</b>	0,21	9,42

**Tabulka č. 38b:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Jordán u vzorku č. 484/17- měřeno 90. den při dávkování 10  $\mu\text{l}$

<b>JORDÁN 484/17</b> lokalita A2 přítoková část <b>DEN 90.</b> <b>0 – 3 cm</b>	<b>Navážka</b> [g]	<b>Dávkování</b> [ $\mu\text{l}$ ] <b>čas sušení,</b> <b>rozkladu a</b> <b>vypuzování</b> <b>vzorku [s]</b>	<b>Naměřené</b> <b>hodnoty</b> <b>orgHg</b> [ng.ml <sup>-1</sup> ]	<b>x</b> [ng.ml <sup>-1</sup> ]	<b>Sd</b> [ng.ml <sup>-1</sup> ]	<b>Rsd</b> [%]
<b>blank</b>		10 manual 35, 120, 45	3,82 4,13 3,33	<b>3,76</b>	0,40	10,74
<b>1.</b> <b>opakování</b>	1,0008		4,98 3,97 3,61 3,36 3,46	<b>3,88</b>	0,66	17,01
<b>2.</b> <b>opakování</b>	1,0007		2,22 1,69 1,87 1,88 1,97	<b>1,93</b>	0,19	10,00
<b>3.</b> <b>opakování</b>	1,0016		1,97 1,79 1,61 1,73 1,45	<b>1,71</b>	0,20	11,43

**Tabulka č. 39a:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Jordán u vzorku č. 484/25 - měřeno 1. den při dávkování 10 µl

JORDÁN 484/25 lokalita B2 středová část DEN 1. 0 – 3 cm	Navážka [g]	Dávkování [µl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		10 manual 35, 120, 45	1,81	1,53	0,25	16,25
			1,47			
			1,32			
1. opakování	1,0010	10 manual 35, 120, 45	2,49	2,66	0,15	5,64
			2,74			
			2,75			
2. opakování	1,0020	10 manual 35, 120, 45	2,74	2,84	0,23	8,04
			3,10			
			2,68			
3. opakování	1,0012	10 manual 35, 120, 45	2,49	2,33	0,14	6,10
			2,29			
			2,22			

**Tabulka č. 39b:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Jordán u vzorku č. 484/25 - měřeno 91. den při dávkování 10 µl

JORDÁN 484/25 lokalita B2 středová část DEN 91. 0 – 3 cm	Navážka [g]	Dávkování [µl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		10 manual 35, 120, 45	3,56	3,15	0,36	11,38
			3,04			
			3,45			
			3,02			
1. opakování	1,0010	10 manual 35, 120, 45	2,67	1,79	0,23	12,58
			1,98			
			1,54			
			1,85			
2. opakování	1,0020	10 manual 35, 120, 45	2,43	2,09	0,30	14,36
			1,99			
			1,86			
3. opakování	1,0012	10 manual 35, 120, 45	2,75	2,38	0,43	18,04
			2,49			
			1,91			

**Tabulka č. 40a:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Jordán u vzorku č. 484/35 - měřeno 1. den při dávkování 10 µl

JORDÁN 484/35 lokality E nejhlubší m. DEN 1. 6 - 11 cm	Navážka [g]	Dávkování [µl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank a		10 manual 35, 120, 45	1,35	1,25	0,10	8,29
			1,14			
			1,27			
blank b			1,03	0,93	0,09	9,27
			0,86			
			0,89			
blank c			1,14	1,16	0,02	1,57
			1,16			
			1,18			
1. opakování	1,0009		17,57	18,91	2,33	12,31
			21,59			
			17,55			
2. opakování	1,0012	5,91	5,67	0,27	4,75	
		5,72				
		5,38				
3. opakování	1,0043	4,50	4,73	0,29	6,13	
		4,63				
		5,05				

**Tabulka č. 40b:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Jordán u vzorku č. 484/35 - měřeno 8. den při dávkování 100 µl

JORDÁN 484/35 lokality E nejhlubší m. DEN 8. 6 - 11 cm	Navážka [g]	Dávkování [µl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		100 autosampler 60, 120, 45	0,31	1,27	1,60	126,55
			0,37			
			3,11			
1. opakování	1,0009		15,56	18,02	2,09	11,62
			17,19			
			18,97			
			20,37			
2. opakování	1,0012		2,92	3,11	0,21	6,73
			2,96			
			3,06			
			3,18			
3. opakování	1,0043		3,44	0,65	0,07	10,17
		0,57				
		0,61				
		0,64				
		0,67				
		0,75				

**Tabulka č. 41 - 46:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Jordán v hloubkovém profilu z nejhlubšího místa nádrže - místo odběru E

**Tabulka č. 41:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Jordán (vzorek č. 484/33) z vrstvy v hloubce 0 - 3 cm

<b>JORDÁN 484/33</b> lokality E nejhlubší m. <b>DEN 1.</b> <b>0 - 3 cm</b>	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		100 manual 60, 120, 45	0,03	<b>0,04</b>	0,02	39,22
			0,07			
			0,05			
			0,03			
			0,04			
1. opakování	1,0021		2,59	<b>2,57</b>	0,03	1,36
			2,60			
			2,53			
2. opakování	1,0031		2,51	<b>2,49</b>	0,02	0,87
			2,51			
			2,46			
			2,59			
3. opakování	1,0011		2,47	<b>2,01</b>	0,05	2,36
			2,08			
			2,04			
		1,97				
			1,98			
			1,99			

**Tabulka č. 42:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Jordán (vzorek č. 484/34) z vrstvy v hloubce 3 - 6 cm

<b>JORDÁN 484/34</b> lokality E nejhlubší m. <b>DEN 1.</b> <b>3 - 6 cm</b>	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		100 manual 60, 120, 45	0,03	<b>0,04</b>	0,02	39,22
			0,07			
			0,05			
			0,03			
			0,04			
1. opakování	0,9999		1,22	<b>1,23</b>	0,10	7,79
			1,39			
			1,17			
			1,18			
2. opakování	1,0014		1,18	<b>1025</b>	0,03	2,40
			1,22			
			1,27			
			1,27			
3. opakování	1,0026		1,22	<b>1,41</b>	0,05	3,22
			1,28			
		1,37				
		1,46				
			1,38			

**Tabulka č. 43:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Jordán (vzorek č. 484/35) z vrstvy v hloubce 6 - 11 cm

<b>JORDÁN 484/35</b> lokality E nejhlubší m. <b>DEN 1.</b> <b>6 - 11 cm</b>	<b>Navážka</b> [g]	<b>Dávkování</b> [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	<b>Naměřené hodnoty orgHg</b> [ng.ml <sup>-1</sup> ]	<b>x</b> [ng.ml <sup>-1</sup> ]	<b>Sd</b> [ng.ml <sup>-1</sup> ]	<b>Rsd</b> [%]
blank		100 manual 60, 120, 45	0,78	<b>0,82</b>	0,05	6,03
			0,90			
			0,84			
			0,81			
			0,87			
1. opakování	0,4996	100 manual 60, 120, 45	9,42	<b>9,54</b>	0,12	1,30
			9,57			
			9,55			
			9,72			
			9,43			
2. opakování	0,5016	100 manual 60, 120, 45	8,67	<b>8,98</b>	0,36	4,04
			9,31			
			9,35			
			9,02			
			8,55			
3. opakování	0,5000	100 manual 60, 120, 45	9,44	<b>9,91</b>	0,26	2,62
			9,93			
			9,99			
			10,21			
			9,55			

**Tabulka č. 44:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Jordán (vzorek č. 484/36) z vrstvy v hloubce 11 - 16 cm

<b>JORDÁN 484/36</b> lokality E nejhlubší m. <b>DEN 1.</b> <b>11 - 16 cm</b>	<b>Navážka</b> [g]	<b>Dávkování</b> [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	<b>Naměřené hodnoty orgHg</b> [ng.ml <sup>-1</sup> ]	<b>x</b> [ng.ml <sup>-1</sup> ]	<b>Sd</b> [ng.ml <sup>-1</sup> ]	<b>Rsd</b> [%]
blank		100 manual 60, 120, 45	0,51	<b>0,52</b>	0,03	5,11
			0,51			
			0,56			
			0,49			
			0,54			
1. opakování	1,0003	100 manual 60, 120, 45	0,58	<b>0,58</b>	0,01	1,94
			0,58			
			0,60			
			0,58			
			0,57			
2. opakování	1,0013	100 manual 60, 120, 45	1,32	<b>1,30</b>	0,02	1,43
			1,29			
			1,31			
			1,29			
			1,28			
3. opakování	0,9998	100 manual 60, 120, 45	1,05	<b>1,12</b>	0,06	5,57
			1,18			
			1,12			



**Tabulka č. 45:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Jordán (vzorek č. 484/37) z vrstvy v hloubce 16 - 21 cm

JORDÁN 484/37 lokality E nejhlubší m. DEN 1. 16 - 21 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x	Sd	Rsd
				[ng.ml <sup>-1</sup> ]	[ng.ml <sup>-1</sup> ]	[%]
blank			0,51	<b>0,52</b>	0,03	5,11
			0,51			
			0,56			
			0,49			
			0,54			
1. opakování	1,0000	100 manual 60, 120, 45	1,44	<b>1,36</b>	0,04	3,28
			1,32			
			1,35			
			1,37			
			1,34			
2. opakování	1,0003	100 manual 60, 120, 45	0,95	<b>0,97</b>	0,02	1,63
			0,98			
			0,98			
			0,96			
			0,98			
3. opakování	0,9997	100 manual 60, 120, 45	1,12	<b>1,14</b>	0,01	1,10
			1,16			
			1,14			
			1,14			
			1,14			

**Tabulka č. 46:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Jordán (vzorek č. 484/38) z vrstvy v hloubce 21 - 27 cm

JORDÁN 484/38 lokality E nejhlubší m. DEN 1. 21 - 27 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x	Sd	Rsd
				[ng.ml <sup>-1</sup> ]	[ng.ml <sup>-1</sup> ]	[%]
blank			0,55	<b>0,51</b>	0,03	5,62
			0,48			
			0,50			
			0,51			
			0,53			
1. opakování	1,0080	100 manual 60, 120, 45	0,93	<b>0,96</b>	0,02	1,72
			0,97			
			0,95			
			0,95			
			0,98			
2. opakování	1,0073	100 manual 60, 120, 45	0,99	<b>1,03</b>	0,04	4,28
			1,04			
			1,07			
3. opakování	1,0033	100 manual 60, 120, 45	1,02	<b>1,02</b>	0,01	0,64
			1,03			
			1,03			

**Tabulka č. 47:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu řeky Ohře pod nádrží Skalka pro vzorek č. 132/5

OHŘE 132/5 DEN 1. 21 - 25 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]					
blank		100 manual 60, 150, 45	0,25 0,26 0,33	<b>0,28</b>	0,04	15,64					
1. opakování	1,0003		0,98 1,00 1,08				<b>1,03</b>	005	5,18		
			2. opakování							1,0003	1,06 1,04 1,04
				3. opakování	1,0000	1,04 1,06 1,08					<b>1,06</b>

**Tabulka č. 48:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu řeky Ohře pod nádrží Skalka pro vzorek č. 132/6

OHŘE 132/6 DEN 1. 25 - 30 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]					
blank		100 manual 60, 150, 45	0,25 0,26 0,33	<b>0,28</b>	0,04	15,64					
1. opakování	1,0001		0,58 0,54 0,51 0,52 0,52				<b>0,53</b>	0,03	5,12		
			2. opakování							1,0002	0,54 0,55 0,59
				3. opakování	1,0000	0,59 0,58 0,54					<b>0,57</b>

**Tabulka č. 49:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka (2010) pro vzorek č. 132/7

SKALKA 132/7 SK1 DEN 1. 0 – 5 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		100 manual 60, 150, 45	0,15	<b>0,16</b>	0,01	8,32
			0,15			
			0,17			
1. opakování	1,0002		0,86	<b>0,87</b>	0,01	0,99
			0,88			
			0,87			
2. opakování	1,0005	1,04	<b>1,02</b>	0,02	2,30	
		1,03				
		1,00				

**Tabulka č. 50:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka (2010) pro vzorek č. 132/8

SKALKA 132/8 SK1 DEN 1. 6 - 10 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		100 manual 60, 150, 45	0,15	<b>0,16</b>	0,01	8,32
			0,15			
			0,17			
1. opakování	0,9999		0,77	<b>0,79</b>	0,02	2,36
			0,80			
			0,79			
2. opakování	1,0007	1,15	<b>1,18</b>	0,03	2,78	
		1,22				
		1,18				

**Tabulka č. 51:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka (2010) pro vzorek č. 132/10

SKALKA 132/10 SK1 DEN 1. 16 - 20 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		100 manual 60, 150, 45	0,15	<b>0,16</b>	0,01	8,32
			0,15			
			0,17			
1. opakování	0,9998		0,79	<b>0,78</b>	0,02	2,35
			0,80			
			0,76			
2. opakování	1,0004	1,29	<b>1,31</b>	0,06	4,55	
		1,26				
		1,38				

**Tabulka č. 52:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka (2010) pro vzorek č. 132/11

SKALKA 132/11 SK1 DEN 1. 21 - 25 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		100 manual 60, 150, 45	0,15 0,12 0,14	<b>0,14</b>	0,02	12,66
1. opakování	1,0000		0,77 0,88 0,77	<b>0,81</b>	0,06	7,70
2. opakování	0,9998		1,07 1,11 1,15	<b>1,11</b>	0,04	3,78

**Tabulka č. 53:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka (2010) pro vzorek č. 132/12

SKALKA 132/12 SK1 DEN 1. 26 - 30 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		100 manual 60, 150, 45	0,15 0,12 0,14	<b>0,14</b>	0,02	12,66
1. opakování	1,0002		0,58 0,55 0,57	<b>0,57</b>	0,01	2,20
2. opakování	0,9997		0,84 0,86 0,86	<b>0,86</b>	0,01	1,41

**Tabulka č. 54:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka (2010) pro vzorek č. 132/13

SKALKA 132/13 SK1 DEN 1. 31 - 35 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
blank		100 manual 60, 150, 45	0,15 0,12 0,14	<b>0,14</b>	0,02	12,66
1. opakování	1,0003		1,45 1,44 1,46	<b>1,45</b>	0,01	0,63
2. opakování	1,0008		2,46 2,48 2,50	<b>2,48</b>	0,02	0,82

**Tabulka č. 55:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka (2010) pro vzorek č. 132/14

SKALKA 132/14 SK1 DEN 1. 36 - 45 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]	
blank		100 manual 60, 150, 45	0,06	<b>0,06</b>	0,00	2,22	
			0,06				
			0,06				
1. opakování	1,0006			2,43	<b>2,49</b>	0,06	2,28
				2,54			
				2,51			
2. opakování	1,0004			2,31	<b>2,34</b>	0,05	2,09
				2,32			
				2,40			
3. opakování	1,0003			2,42	<b>2,46</b>	0,04	1,52
				2,49			
				2,48			

**Tabulka č. 56:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka (2010) pro vzorek č. 132/15

SKALKA 132/15 SK2 DEN 1. 0 - 5 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]	
blank		100 manual 60, 150, 45	0,06	<b>0,06</b>	0,00	2,22	
			0,06				
			0,06				
1. opakování	0,9998			1,89	<b>1,91</b>	0,02	1,24
				1,89			
				1,93			
2. opakování	0,9997			1,90	<b>1,85</b>	0,04	2,28
				1,85			
				1,81			
3. opakování	1,0002			2,24	<b>2,17</b>	0,06	2,64
				2,13			
				2,14			

**Tabulka č. 57:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka (2010) pro vzorek č. 132/16

SKALKA 132/16 SK2 DEN 1. 6 - 10 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]		
blank		100 manual 60, 150, 45	0,12 0,12 0,10	<b>0,11</b>	0,01	10,08		
1. opakování	1,0004		1,98 1,87 1,97	<b>1,94</b>	0,06	3,23		
			2. opakování	1,0003	1,98 2,02 2,00	<b>2,00</b>	0,02	0,92
					3. opakování	1,0002	2,11 2,09 2,07	<b>2,09</b>

**Tabulka č. 58:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka (2010) pro vzorek č. 132/17

SKALKA 132/17 SK2 DEN 1. 11 - 15 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]		
blank		100 manual 60, 150, 45	0,46 0,48 0,52	<b>0,49</b>	0,03	5,44		
1. opakování	1,0003		1,26 1,22 1,14 1,15 1,07	<b>1,16</b>	0,07	6,32		
			2. opakování	1,0008	1,14 1,14 1,06	<b>1,12</b>	0,05	4,25
					3. opakování	1,0016	0,89 0,92 0,89	<b>0,90</b>

**Tabulka č. 59:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka (2010) pro vzorek č. 132/18

SKALKA 132/18 SK2 DEN 1. 16 - 20 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]	
blank		100 manual 60, 150, 45	0,12	<b>0,11</b>	0,01	10,08	
			0,12				
			0,10				
1. opakování	0,9998			1,77	<b>1,74</b>	0,04	2,06
				1,70			
				1,73			
2. opakování	1,0002			1,97	<b>1,95</b>	0,02	0,76
				1,94			
				1,94			
3. opakování	1,0001			1,79	<b>1,83</b>	0,04	2,34
				1,87			
				1,84			

**Tabulka č. 60:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka (2010) pro vzorek č. 132/19

SKALKA 132/19 SK2 DEN 1. 21 - 25 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]	
blank		100 manual 60, 150, 45	0,16	<b>0,18</b>	0,02	11,69	
			0,17				
			0,20				
1. opakování	0,9997			1,64	<b>1,73</b>	0,06	3,47
				1,80			
				1,70			
				1,76			
2. opakování	0,9997			1,73	<b>1,97</b>	0,02	0,95
				1,99			
				1,97			
3. opakování	1,0000			1,95	<b>1,79</b>	0,01	0,32
				1,78			
			1,79				

**Tabulka č. 61:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka (2010) pro vzorek č. 132/20

SKALKA 132/20 SK2 DEN 1. 26 - 30 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]		
blank		100 manual 60, 150, 45	0,16 0,17 0,20	<b>0,18</b>	0,02	11,69		
1. opakování	1,0009		1,39 1,44 1,50	<b>1,44</b>	0,05	3,57		
			2. opakování	1,0001	1,28 1,22 1,25	<b>1,25</b>	0,03	2,49
					3. opakování	1,0002	1,34 1,38 1,39	<b>1,37</b>

**Tabulka č. 62:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka (2010) pro vzorek č. 132/21

SKALKA 132/21 SK2 DEN 1. 31 - 35 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]		
blank		100 manual 60, 150, 45	0,16 0,15 0,13	<b>0,14</b>	0,01	9,34		
1. opakování	1,0000		1,11 1,22 1,14 1,15 1,17	<b>1,16</b>	0,04	3,59		
			2. opakování	0,9998	1,52 1,29 1,42	<b>1,41</b>	0,11	7,98
					3. opakování	1,0003	1,18 1,22 1,21	<b>1,20</b>



**Tabulka č. 63:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka (2010) pro vzorek č. 132/22

SKALKA 132/22 SK2 DEN 1. 36 - 43 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]		
blank		100 manual 60, 150, 45	0,16 0,15 0,13	<b>0,14</b>	0,01	9,34		
1. opakování	1,0006		0,97 0,98 0,96	<b>0,97</b>	0,01	1,36		
			2. opakování	1,0000	1,18 1,12 1,07	<b>1,12</b>	0,05	4,85
					3. opakování	0,9999	1,02 1,07 1,06	<b>1,05</b>

**Tabulka č. 64:** Naměřené hodnoty obsahu orgHg v sedimentu nádrže Skalka (2010) pro vzorek č. 132/24

SKALKA 132/24 SK3 DEN 1. 6 - 10 cm	Navážka [g]	Dávkování [μl] čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]		
blank		100 manual 60, 150, 45	0,24 0,26 0,29	<b>0,27</b>	0,03	10,00		
1. opakování	1,0009		0,65 0,68 0,74	<b>0,69</b>	0,05	6,63		
			2. opakování	1,0009	0,62 0,61 0,61	<b>0,61</b>	0,01	0,79
					3. opakování	1,0014	0,55 0,49 0,49	<b>0,51</b>

**Tabulka č. 65:** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro sediment CRM-580 - pokus č. 1

CRM - 580 - pokus č. 1														
Název vzorku	Opakování	x naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd orgHg [%]	Dávkovaný objem [μl]	Způsob dávkování	Stáří vzorku [den]	Navážka [g]	Extrakční objem [ml]	Vypočítaná orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. [ng.g <sup>-1</sup> ]		orgHg [%]	% cert. hodnoty [%]
											T-Hg	org Hg		
CRM-580 pokus č. 1	1.	9,50	0,48	5,01	10	autosampler	1.	0,9983	10	62,27	132000	75	0,047	83,02
	blank	3,28	0,11	3,32										
CRM-580 pokus č. 1	1.	5,33	0,09	1,75	100	autosampler	2.	0,9983	10	38,61	132000	75	0,029	51,48
	blank	1,48	0,07	5,03										
CRM-580 pokus č. 1	1.	10,06	0,42	4,14	10	autosampler	3.	0,9983	10	61,06	132000	75	0,046	81,41
	blank	3,96	0,17	4,32										
CRM-580 pokus č. 1	1.	6,04	0,04	0,69	100	autosampler	3.	0,9983	10	46,30	132000	75	0,035	61,73
	blank	1,42	0,04	3,02										
CRM-580 pokus č. 1	1.	8,57	1,01	11,79	10	manual	8.	0,9983	10	61,10	132000	75	0,046	81,47
	blank	2,47	0,21	8,48										
CRM-580 pokus č. 1	1.	5,31	0,08	1,57	100	manual	8.	0,9983	10	40,62	132000	75	0,031	54,16
	blank	1,26	0,03	2,35										

**Tabulka č. 66 (1. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro sediment CRM-580 - pokus č. 2

CRM - 580 - pokus č. 2 (1. část)									
Název vzorku	Opakování	$\bar{x}$ naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd orgHg [%]	Dávkovaný objem [μl]	Způsob dávkování	Stáří vzorku [den]	Navážka [g]	Extrakční objem [ml]
CRM - 580 pokus č. 2	1.	4,25	0,04	0,90	100	autosampler	1.	1,0022	10
	2.	4,69	0,06	1,19				1,0029	
	3.	7,22	0,09	1,22				1,0000	
	blank	0,58	0,01	1,18					
CRM - 580 pokus č. 2	1.	7,82	0,45	5,75	10	autosampler	1.	1,0022	10
	2.	7,55	0,26	3,45				1,0029	
	3.	11,46	0,19	1,69				1,0000	
	blank	2,41	0,14	5,94					
CRM - 580 pokus č. 2	1.	4,67	0,29	6,15	100	manual	2.	1,0022	10
	2.	5,39	0,05	0,94				1,0029	
	3.	7,25	0,05	0,71				1,0000	
	blank	0,87	0,06	6,87					
CRM - 580 pokus č. 2	1.	9,25	1,14	12,34	10	manual	2.	1,0022	10
	2.	9,40	1,00	10,65				1,0029	
	3.	10,47	0,50	4,76				1,0000	
	blank	2,41	0,35	14,48					
CRM - 580 pokus č. 2	1.	61,26	10,70	17,47	100	manual	8.	1,0022	10
	2.	13,30	1,57	11,83				1,0029	
	3.	9,27	0,19	2,03				1,0000	
	blank	1,26	0,03	2,01					
CRM - 580 pokus č. 2	1.	28,23	9,74	34,52	10	manual	8.	1,0022	10
	2.	14,95	1,76	11,76				1,0029	
	3.	16,09	1,87	11,84				1,0000	
	blank	2,62	0,29	11,26					

**Tabulka č. 66 (2.část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro sediment CRM-580 - pokračování Tab. 66 (1. část)

CRM - 580 - vzorek č. 2 (2. část)													
Název vzorku	Vypočítaná orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]		orgHg [%]	x orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	x orgHg [%]	Sd orgHg [%]	% cert. hodnoty org Hg [%]	x % cert. hodnoty orgHg [%]	Sd % cert. hodnoty orgHg [%]	Počet měření	Z-score
		T-Hg	orgHg										
CRM -580 pokus č. 2	36,66	132000	75	0,028	48,05	16,08	0,036	0,012	48,87	64,06	21,43	3	-12,85
	41,05			0,031					54,74				
	66,44			0,050					88,58				
CRM -580 pokus č. 2	54,01	132000	75	0,041	65,26	21,92	0,048	0,017	72,02	87,01	29,23	3	-4,98
	51,25			0,039					68,33				
	90,52			0,069					120,69				
CRM -580 pokus č. 2	37,91	132000	75	0,029	48,89	13,32	0,037	0,010	50,55	65,19	17,76	3	-12,46
	45,05			0,034					60,07				
	63,71			0,048					84,94				
CRM -580 pokus č. 2	68,21	132000	75	0,052	72,84	6,77	0,055	0,005	90,95	97,13	9,03	3	-1,24
	69,71			0,053					92,94				
	80,62			0,061					107,49				
CRM -580 pokus č. 2	598,66*	132000	75	0,454*	100,08	28,27	0,076	0,021	798,21*	133,44	37,69	2	9,39
	120,07			0,091					160,09				
	80,09			0,061					106,79				
CRM -580 pokus č. 2	255,54*	132000	75	0,194*	128,83	8,27	0,098	0,006	340,72*	171,78	11,03	2	20,38
	122,98			0,093					163,98				
	134,68			0,102					179,57				

\*Pozn.: Před výpočtem byly hodnoty zamaskovány

**Tabulka č. 67 (1. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorky č. 362/5 a 362/6 sedimentu z nádrže Skalka (2003)

SKALKA vzorky č. 362/5 a 362/6 (1. část)										
Název vzorku	Hloubka [cm]	Opakování	x naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd orgHg [%]	Dávkovaný objem [μl]	Způsob dávkování	Stáří vzorku [den]	Navážka [g]	Extrakční objem [ml]
SKALKA 362/5	20 - 25	1.	4,93	0,46	9,38	10	manual	1.	0,5011	10
		2.	8,11	0,83	10,23				0,5007	
		3.	5,58	0,73	13,14				0,5018	
		blank	0,44	0,08	17,33					
SKALKA 362/5	20 - 25	1.	4,24	0,08	1,79	100	autosampler	25.	0,5011	10
		2.	7,31	0,03	0,42				0,5007	
		3.	4,89	0,03	0,61				0,5018	
		blank	0,61	0,03	4,36			28.		
SKALKA 362/6	25 - 30	1.	5,76	0,32	5,64	10	manual	1.	1,0025	10
		2.	8,02	0,23	2,85				1,0003	
		3.	13,19	1,58	11,94				1,0008	
		blank	1,25	0,10	8,29					
SKALKA 362/6	25 - 30	1.	3,38	0,04	1,08	100	autosampler	8.	1,0025	10
		2.	5,79	0,05	0,95				1,0003	
		3.	10,00	0,86	8,62				1,0008	
		blank	0					9.		
SKALKA 362/6	25 - 30	1.	4,23	0,04	0,94	50	autosampler	9.	1,0025	10
		2.	6,62	0,06	0,96				1,0003	
		3.	10,00	0,12	1,21				1,0008	
		blank	0,19	0,27	143,65					
SKALKA 362/6	25 - 30	1.	5,35	0,02	0,30	20	autosampler	9.	1,0025	10
		2.	8,48	0,08	0,89				1,0003	
		3.	11,47	0,10	0,87				1,0008	
		blank	0							
SKALKA 362/6	25 - 30	1.	5,83	0,07	1,27	10	autosampler	9.	1,0025	10
		2.	9,66	0,15	1,51				1,0003	
		3.	13,29	0,55	4,12				1,0008	
		blank	0							

**Tabulka č. 67 (2. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorky č. 362/5 a 362/6 sedimentu z nádrže Skalka (2003) - pokračování Tab. 67 (1. část)

SKALKKA vzorky č. 362/5 a 362/6 (2 část)							
Název vzorku	Vypočítaná orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	% orgHg	x orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	x orgHg [%]	Sd orgHg [%]
SKALKKA 362/5	89,54	6916,11	1,295	114,99	33,58	1,663	0,486
	153,05		2,213				
	102,38		1,480				
SKALKKA 362/5	72,59	6916,11	1,050	97,25	32,30	1,406	0,467
	133,81		1,935				
	85,36		1,234				
SKALKKA 362/6	44,94	9112,20	0,493	77,26	38,08	0,848	0,418
	67,61		0,742				
	119,24		1,309				
SKALKKA 362/6	33,67	9112,20	0,369	63,83	33,53	0,701	0,368
	57,90		0,635				
	99,93		1,097				
SKALKKA 362/6	40,28	9112,20	0,442	67,51	28,99	0,741	0,318
	64,26		0,705				
	98,00		1,075				
SKALKKA 362/6	53,37	9112,20	0,586	84,25	30,62	0,925	0,336
	84,77		0,930				
	114,61		1,258				
SKALKKA 362/6	58,14	9112,20	0,638	95,82	37,33	1,052	0,410
	96,53		1,059				
	132,78		1,457				

**Tabulka č. 68 (1. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorky č. 484/13, 484/17 a 484/25 sedimentu z nádrže Jordán

JORDÁN vzorky č. 484/13, 484/17 a 484/25 (1. část)										
Název vzorku	Hloubka [cm]	Opakování	x naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd orgHg [%]	Dávkovaný objem [μl]	Způsob dávkování	Stáří vzorku [den]	Navážka [g]	Extrakční objem [ml]
JORDÁN 484/13	0 -3	1.	1,55	0,07	4,73	10	manual	1.	1,0013	10
		2.	1,06	0,11	10,65				1,0014	
		3.	0,88	0,03	3,93				1,0007	
		blank	0,34	0,07	21,26					
JORDÁN 484/13	0 -3	1.	0,83	0,03	3,95	100	autosampler	25.	1,0013	10
		2.	0,92	0,06	6,76				1,0014	
		3.	0,83	0,07	8,54				1,0007	
		blank	0,51	0,04	7,53					
JORDÁN 484/17	0 -3	1.	2,23	0,05	2,08	10	manual	1.	1,0008	10
		2.	1,66	0,02	1,20				1,0007	
		3.	2,18	0,21	9,42				1,0016	
		blank	1,53	0,25	16,25					
JORDÁN 484/17	0 -3	1.	3,88	0,66	17,01	10	manual	90.	1,0008	10
		2.	1,93	0,19	10,00				1,0007	
		3.	1,71	0,20	11,43				1,0016	
		blank	3,76	0,40	10,74					
JORDÁN 484/25	0 -3	1.	2,66	0,15	5,64	10	manual	1.	1,0010	10
		2.	2,84	0,23	8,04				1,0020	
		3.	2,33	0,14	6,10				1,0012	
		blank	1,53	0,25	16,25					
JORDÁN 484/25	0 -3	1.	1,79	0,23	12,58	10	manual	91.	1,0010	10
		2.	2,09	0,30	14,36				1,0020	
		3.	2,38	0,43	18,04				1,0012	
		blank	3,15	0,36	11,38					

**Tabulka č. 68 (2. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorky č. 484/13, 484/17 a 484/25 sedimentu z nádrže Jordán - pokračování Tab. 68 (1. část)

JORDÁN vzorky č. 484/13, 484/17 a 484/25 (2. část)							
Název vzorku	Vypočítaná orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	orgHg [%]	x orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	x orgHg [%]	Sd orgHg [%]
JORDÁN 484/13	11,99	1023,91	1,171	8,15	3,44	0,796	0,336
	7,12		0,696				
	5,35		0,522				
JORDÁN 484/13	3,14	1023,91	0,306	3,46	0,53	0,338	0,052
	4,07		0,398				
	3,16		0,309				
JORDÁN 484/17	6,93	669,55	1,035	4,89	3,11	0,730	0,465
	1,30		0,195				
	6,43		0,960				
JORDÁN 484/17	1,17	669,55	0,175	1,17			
	-18,32		-2,737				
	-20,47		-3,057				
JORDÁN 484/25	11,25	843,81	1,333	10,76	2,56	1,276	0,303
	13,04		1,546				
	8,00		0,948				
JORDÁN 484/25	-13,55	843,81	-1,606	30,07			
	-10,56		-1,252				
	-7,68		-0,910				



**Tabulka č. 69 (1. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorek č. 484/35 sedimentu z nádrže Jordán

JORDÁN vzorek č. 484/35 (1. část)										
Název vzorku	Hloubka [cm]	Opakování	x naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd orgHg [%]	Dávkovaný objem [μl]	Způsob dávkování	Stáří vzorku [den]	Navážka [g]	Extrakční objem [ml]
JORDÁN 484/35	6 - 11	1.	18,91	2,33	12,31	10	manual	1.	1,0009	10
		2.	5,67	0,27	4,75				1,0012	
		3.	4,73	0,29	6,13				1,0043	
		blank	0,93	0,09	9,27					
JORDÁN 484/35	6 - 11	1.	18,02	2,09	11,62	100	autosampler	8.	1,0009	10
		2.	3,11	0,21	6,73				1,0012	
		3.	0,65	0,07	10,17				1,0043	
		blank	1,27	2,60	126,55				9.	

**Tabulka č. 69 (2. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorek č. 484/35 sedimentu z nádrže Jordán - pokračování Tab. 69 (1. část)

JORDÁN vzorek č. 484/35 (2. část)							
Název vzorku	Vypočítaná orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	orgHg [%]	x orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	x orgHg [%]	Sd orgHg [%]
JORDÁN 484/35	179,62	3086,36	5,820	42,58*	6,72*	1,380*	0,218*
	47,34		1,534				
	37,83		1,226				
JORDÁN 484/35	167,39	3086,36	5,424	6,10*	17,41*	0,198*	0,564*
	18,41		0,597				
	-6,21		-0,201				

\*Pozn.: Výpočet bez odlehlých hodnot

**Tabulka č. 70 (1. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorky č. 484/33 - 484/38 sedimentu z nádrže Jordán

JORDÁN vzorky č. 484/33 - 484/38 (1. část)										
Název vzorku	Hloubka [cm]	Opakování	x naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd orgHg [%]	Dávkovaný objem [μl]	Způsob dávkování	Stáří vzorku [den]	Navážka [g]	Extrakční objem [ml]
JORDÁN 484/33	0 - 3	1.	2,57	0,03	1,36	100	manual	1.	1,0021	10
		2.	2,49	0,02	0,87				1,0031	
		3.	2,01	0,05	2,36				1,0011	
		blank	0,04	0,02	39,22					
JORDÁN 484/34	3 - 6	1.	1,23	0,10	7,79	100	manual	1.	0,9999	10
		2.	1,25	0,03	2,40				1,0014	
		3.	1,41	0,05	3,32				1,0026	
		blank	0,04	0,02	39,22					
JORDÁN 484/35	6 - 11	1.	9,54	0,12	1,30	100	manual	1.	0,4996	10
		2.	8,98	0,36	4,04				0,5016	
		3.	9,91	0,26	2,62				0,5000	
		blank	0,82	0,05	6,03					
JORDÁN 484/36	11 - 16	1.	0,58	0,01	1,94	100	manual	1.	1,0003	10
		2.	1,30	0,02	1,43				1,0013	
		3.	1,12	0,06	5,57				0,9998	
		blank	0,52	0,03	5,11					
JORDÁN 484/37	16 - 21	1.	1,36	0,04	3,28	100	manual	1.	1,0000	10
		2.	0,97	0,02	1,63				1,0003	
		3.	1,14	0,01	1,10				0,9997	
		blank	0,52	0,03	5,11					
JORDÁN 484/38	21 - 26	1.	0,96	0,02	1,72	100	manual	1.	1,0080	10
		2.	1,03	0,04	4,28				1,0073	
		3.	1,02	0,01	0,64				1,0033	
		blank	0,51	0,03	5,62					

**Tabulka č. 70 (2. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorky č. 484/33 - 484/38 sedimentu z nádrže Jordán - pokračování Tab. 70 (1. část)

JORDÁN vzorky č. 484/33 - 484/38 (2. část)							
Název vzorku	Vypočítaná orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	orgHg [%]	x orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	x orgHg [%]	Sd orgHg [%]
JORDÁN 484/33	25,26			23,11	3,01		
	24,40						
	19,66						
JORDÁN 484/34	11,85	1439,96	0,823	12,49	0,95	0,867	0,067
	12,04		0,836				
	13,59		0,944				
JORDÁN 484/35	174,51	3086,36	5,654	173,01	9,59	5,606	0,314
	162,56		5,270				
	181,86		5,892				
JORDÁN 484/36	0,59	753,20	0,079	4,77	3,72	0,633	0,494
	7,75		1,029				
	5,95		0,791				
JORDÁN 484/37	8,40	826,00	1,018	6,37	1,96	0,771	0,237
	4,50		0,544				
	6,19		0,750				
JORDÁN 484/38	4,39	1139,71	0,385	4,88	0,42	0,428	0,037
	5,15		0,452				
	5,09		0,447				

**Tabulka č. 71 (1. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorky č. 132/5 a 132/6 sedimentu z řeky Ohře pod nádrží Skalka

OHŘE vzorky č. 132/5 a 132/6 (1. část)										
Název vzorku	Hloubka [cm]	Opakování	x naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd orgHg [%]	Dávkovaný objem [μl]	Způsob dávkování	Stáří vzorku [den]	Navážka [g]	Extrakční objem [ml]
OHŘE 132/5	21 - 25	1.	1,03	0,05	5,18	100	manual	1.	1,0003	10
		2.	1,04	0,01	1,24				1,0003	
		3.	1,06	0,02	2,15				1,0000	
		blank	0,28	0,04	15,64					
OHŘE 132/6	25 - 30	1.	0,53	0,03	5,12	100	manual	1.	1,0001	10
		2.	0,56	0,03	4,66				1,0002	
		3.	0,57	0,03	4,31				1,0000	
		blank	0,28	0,04	15,64					

**Tabulka č. 71 (2. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorky č. 132/5 a 132/6 sedimentu z řeky Ohře pod nádrží Skalka - pokračování Tab. 71 (1. část)

OHŘE vzorky č. 132/5 a 132/6 (2. část)							
Název vzorku	Vypočítaná orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	orgHg [%]	x orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	x orgHg [%]	Sd orgHg [%]
OHŘE 132/5	7,47	1537,43	0,486	7,65	0,18	0,197	0,011
	7,65		0,497				
	7,82		0,509				
OHŘE 132/6	2,56	932,83	0,274	2,78	0,19	0,298	0,020
	2,85		0,305				
	2,92		0,313				

**Tabulka č. 72 (1. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorky č. 132/7 - 132/14 sedimentu z nádrže Skalka (2010)

SKALKA - profil SK1 - vzorky č. 132/7 - 132/14 (1. část)										
Název vzorku	Hloubka [cm]	Opakování	x naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd orgHg [%]	Dávkovaný objem [μl]	Způsob dávkování	Stáří vzorku [den]	Navážka [g]	Extrakční objem [ml]
SKALKA 132/7	0 - 5	1.	0,87	0,01	0,99	100	manual	1.	1,0002	10
		2.	1,02	0,02	2,30				1,0005	
		blank	0,16	0,01	8,32					
SKALKA 132/8	6 - 10	1.	0,79	0,02	0,36	100	manual	1.	0,9999	10
		2.	1,18	0,03	2,78				1,0007	
		blank	0,16	0,01	8,32					
SKALKA 132/10	16 - 20	1.	0,78	0,02	2,35	100	manual	1.	0,9998	10
		2.	1,31	0,06	4,55				1,0004	
		blank	0,16	0,01	8,32					
SKALKA 132/11	21 - 25	1.	0,81	0,06	7,70	100	manual	1.	1,0000	10
		2.	1,11	0,04	3,78				0,9998	
		blank	0,14	0,02	12,66					
SKALKA 132/12	26 - 30	1.	0,57	0,01	2,20	100	manual	1.	1,0002	10
		2.	0,86	0,01	1,41				0,9997	
		blank	0,14	0,02	12,66					
SKALKA 132/13	31 - 35	1.	1,45	0,01	0,63	100	manual	1.	1,0003	10
		2.	2,48	0,02	0,82				1,0008	
		blank	0,14	0,02	12,66					
SKALKA 132/14	36 - 45	1.	2,49	0,06	2,28	100	manual	1.	1,0006	10
		2.	2,34	0,05	2,09				1,0004	
		3.	2,46	0,04	1,52				1,0003	
		blank	0,06	0,00	2,22					

**Tabulka č. 72 (2. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorky č. 132/7 - 132/14 sedimentu z nádrže Skalka (2010) - pokračování Tab. 72 (1. část)

SKALKA - profil SK1 - vzorky č. 132/7 - 132/14 (2. část)																																																															
Název vzorku	Vypočítaná orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	orgHg [%]	x orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	x orgHg [%]	Sd orgHg [%]																																																								
SKALKA 132/7	7,12	4540,91	0,157	7,88	1,08	0,174	0,024																																																								
	8,64		0,190					SKALKA 132/8	6,29	4674,65	0,134	8,28	2,81	0,177	0,060	10,26	0,220	SKALKA 132/10	6,25	5105,53	0,122	8,88	3,73	0,174	0,073	11,52	0,226	SKALKA 132/11	6,73	8086,22	0,083	8,23	2,12	0,102	0,026	9,73	0,120	SKALKA 132/12	4,28	6135,77	0,070	5,73	2,05	0,093	0,033	7,18	0,117	SKALKA 132/13	13,13	5460,99	0,240	18,26	7,26	0,334	0,133	23,40	0,428	SKALKA 132/14	24,31	6207,02	0,392	23,70	0,81
SKALKA 132/8	6,29	4674,65	0,134	8,28	2,81	0,177	0,060																																																								
	10,26		0,220					SKALKA 132/10	6,25	5105,53	0,122	8,88	3,73	0,174	0,073	11,52	0,226	SKALKA 132/11	6,73	8086,22	0,083	8,23	2,12	0,102	0,026	9,73	0,120	SKALKA 132/12	4,28	6135,77	0,070	5,73	2,05	0,093	0,033	7,18	0,117	SKALKA 132/13	13,13	5460,99	0,240	18,26	7,26	0,334	0,133	23,40	0,428	SKALKA 132/14	24,31	6207,02	0,392	23,70	0,81	0,382	0,013	22,78	0,367		24,01		0,387		
SKALKA 132/10	6,25	5105,53	0,122	8,88	3,73	0,174	0,073																																																								
	11,52		0,226					SKALKA 132/11	6,73	8086,22	0,083	8,23	2,12	0,102	0,026	9,73	0,120	SKALKA 132/12	4,28	6135,77	0,070	5,73	2,05	0,093	0,033	7,18	0,117	SKALKA 132/13	13,13	5460,99	0,240	18,26	7,26	0,334	0,133	23,40	0,428	SKALKA 132/14	24,31	6207,02	0,392	23,70	0,81	0,382	0,013	22,78	0,367		24,01		0,387												
SKALKA 132/11	6,73	8086,22	0,083	8,23	2,12	0,102	0,026																																																								
	9,73		0,120					SKALKA 132/12	4,28	6135,77	0,070	5,73	2,05	0,093	0,033	7,18	0,117	SKALKA 132/13	13,13	5460,99	0,240	18,26	7,26	0,334	0,133	23,40	0,428	SKALKA 132/14	24,31	6207,02	0,392	23,70	0,81	0,382	0,013	22,78	0,367		24,01		0,387																						
SKALKA 132/12	4,28	6135,77	0,070	5,73	2,05	0,093	0,033																																																								
	7,18		0,117					SKALKA 132/13	13,13	5460,99	0,240	18,26	7,26	0,334	0,133	23,40	0,428	SKALKA 132/14	24,31	6207,02	0,392	23,70	0,81	0,382	0,013	22,78	0,367		24,01		0,387																																
SKALKA 132/13	13,13	5460,99	0,240	18,26	7,26	0,334	0,133																																																								
	23,40		0,428					SKALKA 132/14	24,31	6207,02	0,392	23,70	0,81	0,382	0,013	22,78	0,367		24,01		0,387																																										
SKALKA 132/14	24,31	6207,02	0,392	23,70	0,81	0,382	0,013																																																								
	22,78		0,367																																																												
	24,01		0,387																																																												

**Tabulka č. 73 (1. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorky č. 132/15 - 132/22 sedimentu z nádrže Skalka (2010)

SKALKA - profil SK2 - vzorky č. 132/15 - 132/22 (1. část)										
Název vzorku	Hloubka [cm]	Opakování	x naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd orgHg [%]	Dávkovaný objem [μl]	Způsob dávkování	Stáří vzorku [den]	Navážka [g]	Extrakční objem [ml]
SKALKA 132/15	0 - 5	1.	1,91	0,02	1,24	100	manual	1.	0,9998	10
		2.	1,85	0,04	2,28				0,9997	
		3.	2,17	0,06	2,64				1,0002	
		blank	0,06	0,00	2,22					
SKALKA 132/16	6 - 10	1.	1,94	0,06	3,23	100	manual	1.	1,0004	10
		2.	2,00	0,02	0,92				1,0003	
		3.	2,09	0,02	1,06				1,0002	
		blank	0,11	0,01	10,08					
SKALKA 132/17	11 - 15	1.	1,16	0,07	6,32	100	manual	1.	1,0003	10
		2.	1,12	0,05	4,25				1,0008	
		3.	0,90	0,02	2,18				1,0016	
		blank	0,49	0,03	5,44					
SKALKA 132/18	16 - 20	1.	1,74	0,04	2,06	100	manual	1.	0,9998	10
		2.	1,95	0,02	0,76				1,0002	
		3.	1,83	0,04	2,34				1,0001	
		blank	0,11	0,01	10,08					
SKALKA 132/19	21 - 25	1.	1,73	0,06	3,47	100	manual	1.	0,9997	10
		2.	1,97	0,02	0,95				0,9997	
		3.	1,79	0,01	0,32				1,0000	
		blank	0,18	0,02	11,69					
SKALKA 132/20	26 - 30	1.	1,44	0,05	3,57	100	manual	1.	1,0009	10
		2.	1,25	0,03	2,49				1,0001	
		3.	1,37	0,03	1,83				1,0002	
		blank	0,18	0,02	11,69					

**Tabulka č. 73 (2. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorky č. 132/15 - 132/22 sedimentu z nádrže Skalka (2010) - pokračování Tab. 73 (1. část)

SKALKKA - profil SK2 - vzorky č. 132/15 - 132/22 (2. část)							
Název vzorku	Vypočítaná orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	orgHg [%]	x orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	x orgHg [%]	Sd orgHg [%]
SKALKKA 132/15	18,44	4766,24	0,387	19,16	1,70	0,402	0,036
	17,94		0,376				
	21,10		0,443				
SKALKKA 132/16	18,27	4827,67	0,379	18,98	0,76	0,393	0,016
	18,88		0,391				
	19,78		0,410				
SKALKKA 132/17	6,77	4731,36	0,143	5,73	1,40	0,121	0,030
	6,27		0,133				
	4,13		0,087				
SKALKKA 132/18	16,26	6675,98	0,244	17,30	1,08	0,259	0,016
	18,42		0,276				
	17,22		0,258				
SKALKKA 132/19	15,50	6889,71	0,225	16,52	1,25	0,240	0,018
	17,92		0,260				
	16,13		0,234				
SKALKKA 132/20	12,66	5025,70	0,252	11,78	0,98	0,234	0,020
	10,72		0,213				
	11,97		0,238				



**Tabulka č. 73 (3. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorky č. 132/15 - 132/22 sedimentu z nádrže Skalka (2010) - pokračování Tab. 73 (1. a 2. část)

SKALKA - profil SK2 - vzorky č. 132/15 - 132/22 (3. část)										
Název vzorku	Hloubka [cm]	Opakování	x naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd orgHg [%]	Dávkovaný objem [μl]	Způsob dávkování	Stáří vzorku [den]	Navážka [g]	Extrakční objem [ml]
SKALKA 132/21	31 - 35	1.	1,16	0,04	3,69	100	manual	1.	1,0000	10
		2.	1,41	0,11	7,98				0,9998	
		3.	1,20	0,02	1,35				1,0003	
		blank	0,14	0,01	9,34					
SKALKA 132/22	36 - 43	1.	0,97	0,01	1,36	100	manual	1.	1,0006	10
		2.	1,12	0,05	4,85				1,0000	
		3.	1,05	0,03	2,54				0,9999	
		blank	0,14	0,01	9,34					

**Tabulka č. 73 (4. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorky č. 132/15 - 132/22 sedimentu z nádrže Skalka (2010) - pokračování Tab. 73 (1., 2. a 3. část)

SKALKA - profil SK2 - vzorky č. 132/15 - 132/22 (4. část)							
Název vzorku	Vypočítaná orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	orgHg [%]	x orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	x orgHg [%]	Sd orgHg [%]
SKALKA 132/21	10,18	6128,91	0,166	11,17	1,36	0,182	0,022
	12,72		0,208				
	10,62		0,173				
SKALKA 132/22	8,30	5994,17	0,138	9,07	0,75	0,151	0,013
	9,80		0,163				
	9,10		0,152				

**Tabulka č. 74 (1. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorek č. 132/24 sedimentu z nádrže Skalka (2010)

SKALKKA - profil SK3 - vzorek č. 132/24 (1. část)										
Název vzorku	Hloubka [cm]	Opakování	x naměřené hodnoty orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd orgHg [%]	Dávkovaný objem [μl]	Způsob dávkování	Stáří vzorku [den]	Navážka [g]	Extrakční objem [ml]
SKALKKA 132/24	6 - 10	1.	0,69	0,05	6,63	100	manual	1.	1,0009	10
		2.	0,61	0,01	0,79				1,0009	
		3.	0,51	0,04	7,15				1,0014	
		blank	0,27	0,03	10,00					

**Tabulka č. 74 (2. část):** Souhrnná tabulka s naměřenými a vypočítanými hodnotami Hg pro vzorek č. 132/24 sedimentu z nádrže Skalka (2010) - pokračování Tab. 74 (1. část)

SKALKKA - profil SK3 - vzorek č. 132/24 (2. část)							
Název vzorku	Vypočítaná orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	orgHg [%]	x orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	x orgHg [%]	Sd orgHg [%]
SKALKKA 132/24	4,29	1311,46	0,327	3,41	0,92	0,260	0,070
	3,48		0,265				
	2,46		0,187				

## Příloha č. 6:

**Tabulky č. 75 - 104:** Naměřené hodnoty obsahu T-Hg v sedimentech ve vzorcích z vodních nádrží Skalka a Jordán a z řeky Ohře pod nádrží Skalka

**Tabulka č. 75:**

SKALKA 362/5 u hráze říční km 243 – u limnigrafu 20 - 25 cm	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
	10,7	manual 10, 120, 45	6,81369	<b>6,91611</b>	0,23478	3,39
	9,1		6,74994			
	10,1		7,18470			

**Tabulka č. 76:**

SKALKA 362/6 u hráze říční km 243 – u limnigrafu 25 - 30 cm	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
	25,1	manual 10, 120, 45	9,01413	<b>9,11220</b>	0,11434	1,25
	14,9		9,23779			
	15,3		9,08469			

**Tabulka č. 77:**

JORDÁN 484/13 lokality A1 přítoková část 0 - 3 cm	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
	16,0	manual 10, 120, 45	1,00526	<b>1,02391</b>	0,03150	3,08
	14,7		1,00619			
	16,8		1,06028			

**Tabulka č. 78:**

JORDÁN 484/17 lokality A2 přítoková část 0 - 3 cm	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
	15,1	manual 10, 120, 45	0,68442	<b>0,66955</b>	0,01508	2,25
	14,8		0,65428			
	15,9		0,66996			

**Tabulka č. 79:**

JORDÁN 484/25 lokality B2 středová část 0 - 3 cm	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
	15,3	manual 10, 120, 45	0,81893	<b>0,84381</b>	0,03365	3,99
	15,1		0,88210			
	17,2		0,83041			

**Tabulka č. 80:**

JORDÁN 484/33* lokalita E nejhlubší m. 0 - 3 cm	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
	2,5	manual 10, 120, 45	8,47082	<b>8,47082</b>	-	-

\*pozn.: provedeno jen jedno měření z důvodu nedostatku materiálu vzorku, výsledek značně zatížený chybou

**Tabulka č. 81:**

JORDÁN 484/34 lokalita E nejhlubší m. 3 - 6 cm	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
	15,0	manual 10, 120, 45	1,49721	<b>1,43996</b>	0,06633	4,61
	16,5		1,36728			
	14,4		1,45539			

**Tabulka č. 82:**

JORDÁN 484/35 lokalita E nejhlubší m. 6 - 11 cm	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
	15,9	manual 10, 120, 45	3,28874	<b>3,08636</b>	0,17578	5,70
	8,6		2,97179			
	8,3		2,99854			

**Tabulka č. 83:**

JORDÁN 484/36 lokalita E nejhlubší m. 11 - 16 cm	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
	14,9	manual 10, 120, 45	0,76681	<b>0,75320</b>	0,01634	2,17
	16,5		0,75770			
	16,2		0,73508			

**Tabulka č. 84:**

JORDÁN 484/37 lokalita E nejhlubší m. 16 - 21 cm	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
	15,0	manual 10, 120, 45	0,80319	<b>0,82600</b>	0,03915	4,74
	18,4		0,80361			
	14,3		0,87120			

**Tabulka č. 85:**

JORDÁN 484/38 lokalita E nejhlubší m. 21 - 26 cm	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
	16,7	manual 10, 120, 45	1,17240	<b>1,13971</b>	0,03464	3,04
	16,8		1,14332			
	14,8		1,10340			

**Tabulka č. 86:**

OHŘE 132/5	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
21 - 25 cm	10,1	manual 10, 120, 45	1,56518	1,53743	0,02610	1,70
	9,9		1,53374			
	9,7		1,51338			

**Tabulka č. 87:**

OHŘE 132/6	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
25 - 30 cm	9,4	manual 10, 120, 45	0,90597	0,93283	0,16463	17,65
	9,7		1,10924			
	9,5		0,78328			

**Tabulka č. 88:**

SKALKKA 132/7 SK1	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
0 - 5 cm	4,3	manual 10, 120, 45	4,50067	4,54091	0,07150	1,57
	5,6		4,62346			
	5,3		4,49860			

**Tabulka č. 89:**

SKALKKA 132/8 SK1	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
6 - 10 cm	4,2	manual 10, 120, 45	4,82609	4,67465	0,21296	4,56
	4,2		4,76672			
	4,7		4,43114			

**Tabulka č. 90:**

SKALKKA 132/9 SK1	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
11 - 15 cm	16,4	manual 10, 120, 45	5,08758	5,18070	0,19566	3,78
	10,0		5,04899			
	11,7		5,40552			

**Tabulka č. 91:**

SKALKKA 132/10 SK1	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
16 - 20 cm	4,2	manual 10, 120, 45	4,86135	5,10553	0,27931	5,47
	4,2		5,04516			
	4,8		5,41009			

**Tabulka č. 92:**

SKALKKA 132/11 SK1	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
21 - 25 cm	4,6	manual 10, 120, 45	7,96460	8,08622	0,33351	4,12
	4,5		7,83058			
	4,2		8,46347			

**Tabulka č. 93:**

SKALKKA 132/12 SK1	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
26 - 30 cm	4,4	manual 10, 120, 45	6,44393	6,13577	0,30915	5,04
	5,3		6,13775			
	4,6		5,82564			

**Tabulka č. 94:**

SKALKKA 132/13 SK1	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
31 - 35 cm	8,9	manual 10, 120, 45	5,52411	5,46099	0,28836	5,28
	5,9		5,67191			
	5,4		5,00607			
	5,6		5,72582			
	5,1		5,37706			

**Tabulka č. 95:**

SKALKKA 132/14 SK1	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
36 - 45 cm	4,6	manual 10, 120, 45	6,22623	6,20702	0,38185	6,15
	4,7		5,81592			
	4,8		6,57890			

**Tabulka č. 96:**

SKALKKA 132/15 SK2	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
0 - 5 cm	4,5	manual 10, 120, 45	4,76000	4,76624	0,12716	2,67
	4,3		4,89641			
	4,6		4,64231			

**Tabulka č. 97:**

SKALKKA 132/16 SK2	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
6 - 10 cm	4,8	manual 10, 120, 45	4,74088	<b>4,82767</b>	0,21877	4,53
	4,7		4,07652			
	4,7		4,66562			

**Tabulka č. 98:**

SKALKKA 132/17 SK2	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
11 - 15 cm	10,6	manual 10, 120, 45	4,73931	<b>4,73136</b>	0,04047	0,86
	6,0		4,76727			
	5,5		4,68750			

**Tabulka č. 99:**

SKALKKA 132/18 SK2	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
16 - 20 cm	4,4	manual 10, 120, 45	6,45426	<b>6,67598</b>	0,53491	8,01
	4,1		6,28759			
	4,4		7,28610			

**Tabulka č. 100:**

SKALKKA 132/19 SK2	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
21 - 25 cm	4,8	manual 10, 120, 45	6,80801	<b>6,88971</b>	0,22688	3,29
	4,8		7,14613			
	4,3		6,71499			

**Tabulka č. 101:**

SKALKKA 132/20 SK2	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
26 - 30 cm	5,4	manual 10, 120, 45	5,28013	<b>5,02570</b>	0,22034	4,38
	4,9		4,89723			
	4,6		4,89975			

**Tabulka č. 102:**

SKALKKA 132/21 SK2	Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	x [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
31 - 35 cm	10,3	manual 10, 120, 45	6,25947	<b>6,12891</b>	0,31927	5,21
	4,3		6,36221			
	4,1		5,76505			

***Tabulka č. 103:***

<b>SKALKKA 132/22 SK2</b>	<b>Navážka [mg]</b>	<b>Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]</b>	<b>Naměřené hodnoty T-Hg [<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>]</b>	<b>x [<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>]</b>	<b>Sd [<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>]</b>	<b>Rsd [%]</b>
<b>36 - 43 cm</b>	9,7	manual 10, 120, 45	6,06625	<b>5,99417</b>	0,17480	2,92
	5,3		6,12140			
	4,1		5,79485			

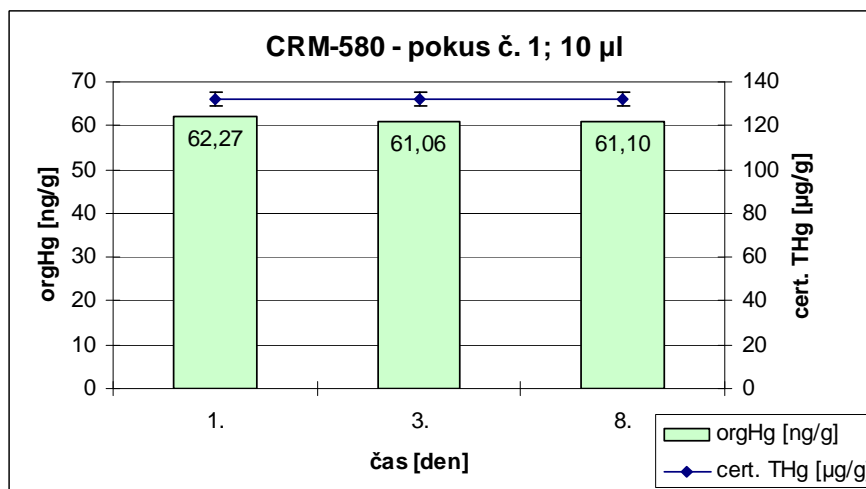
***Tabulka č. 104:***

<b>SKALKKA 132/24 SK3</b>	<b>Navážka [mg]</b>	<b>Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]</b>	<b>Naměřené hodnoty T-Hg [<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>]</b>	<b>x [<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>]</b>	<b>Sd [<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>]</b>	<b>Rsd [%]</b>
<b>6 - 10 cm</b>	10,0	manual 10, 120, 45	1,70355	<b>1,31146</b>	0,35889	27,37
	9,1		1,23162			
	9,8		0,99921			

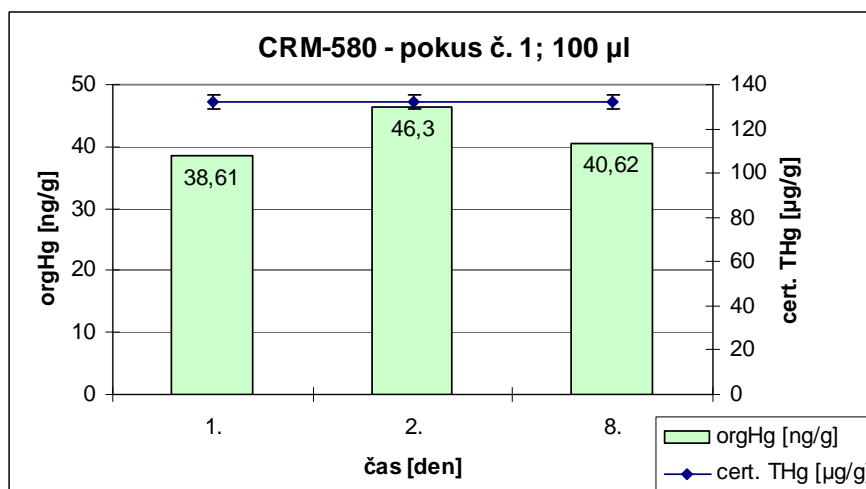


## Příloha č. 7:

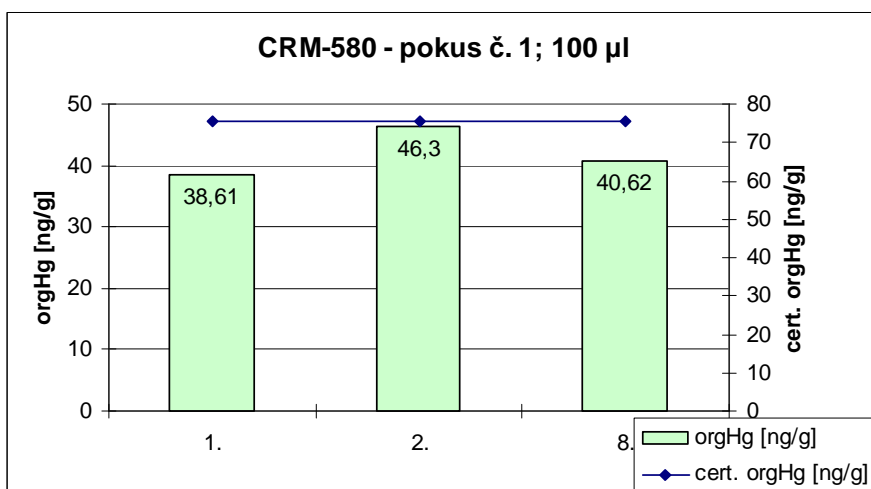
**Obrázek č. 33 - 42:** Grafické vyjádření závislosti orgHg a T-Hg pro sediment CRM-580 - pokus č. 1



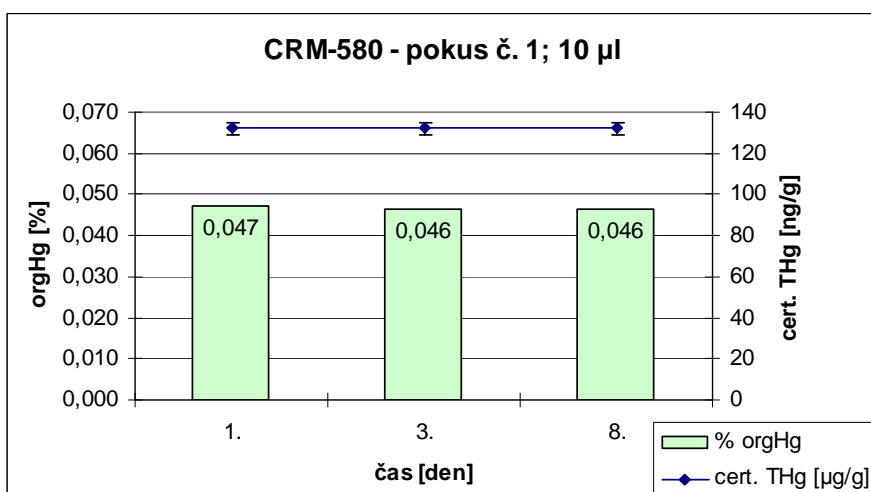
**Obrázek č. 33:** Naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  a certifikované hodnoty T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - pokus č. 1 při dávkování 10  $\mu$ l



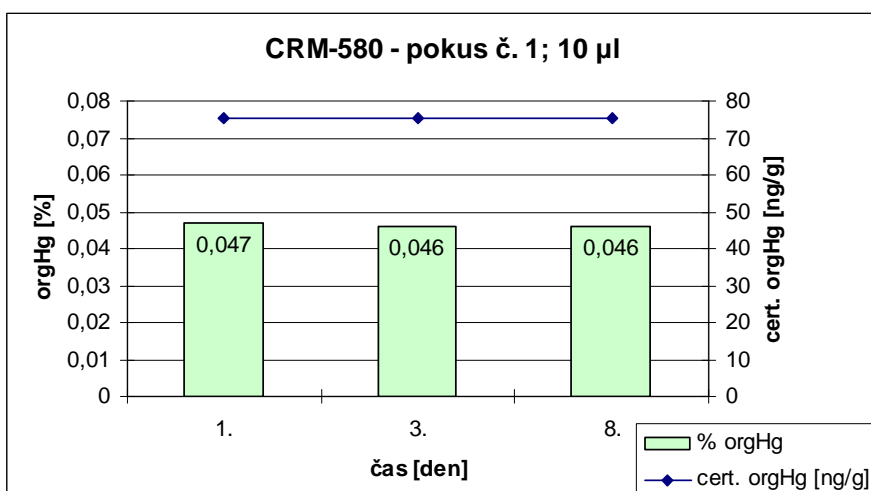
**Obrázek č. 34:** Naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  a certifikované hodnoty T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - pokus č. 1 při dávkování 100  $\mu$ l



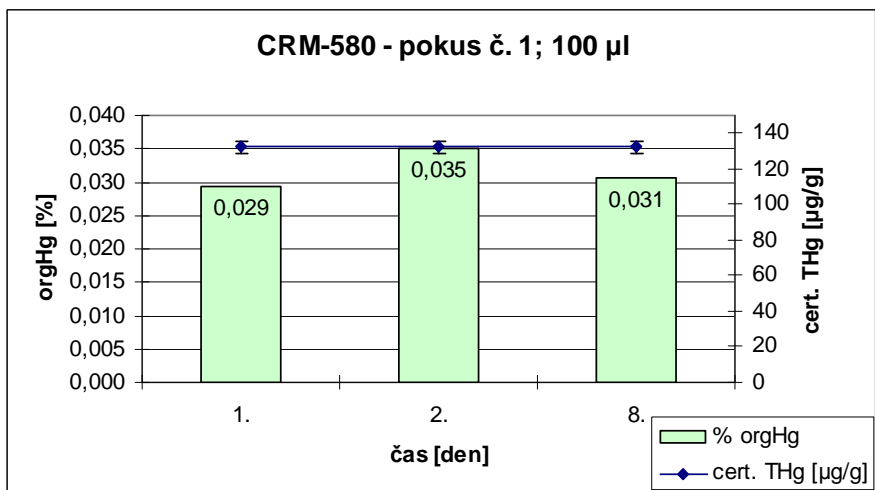
**Obrázek č. 35:** Naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  a certifikované hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - pokus č. 1 při dávkování 100 µl



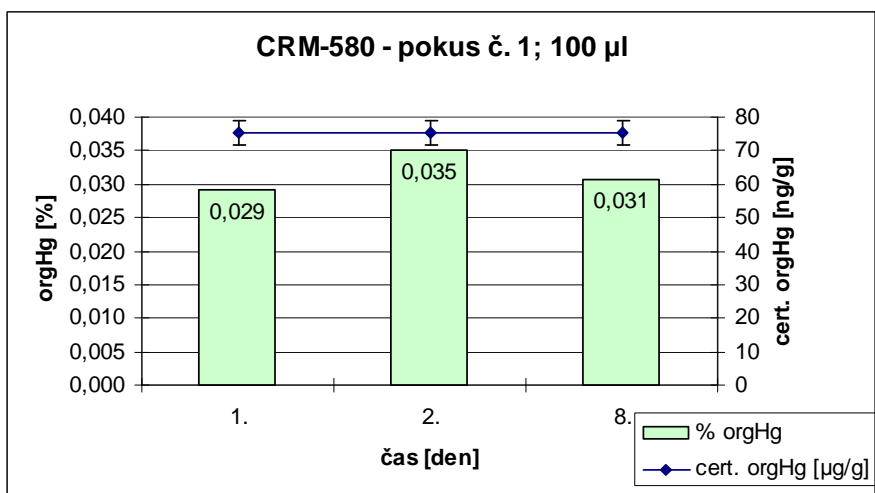
**Obrázek č. 36:** Naměřené hodnoty % orgHg a certifikované hodnoty T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - pokus č. 1 při dávkování 10 µl



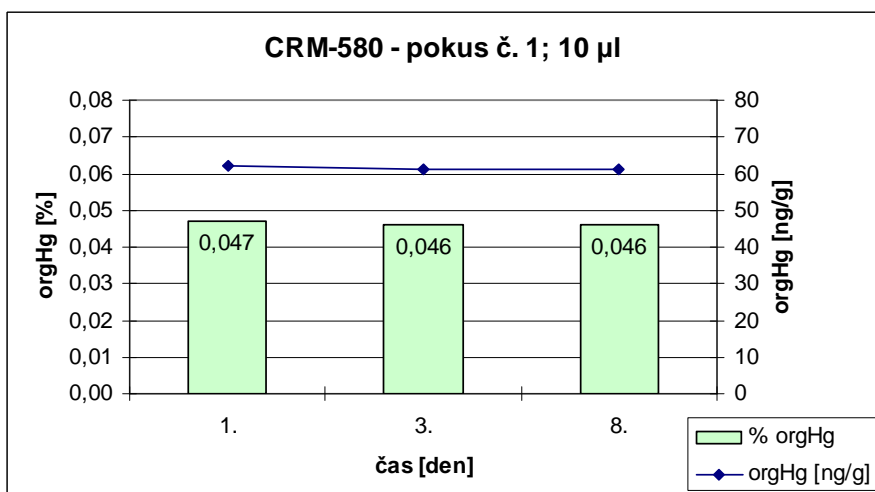
**Obrázek č. 37:** Naměřené hodnoty % orgHg a certifikované hodnoty orgHg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - pokus č. 1 při dávkování 10 µl



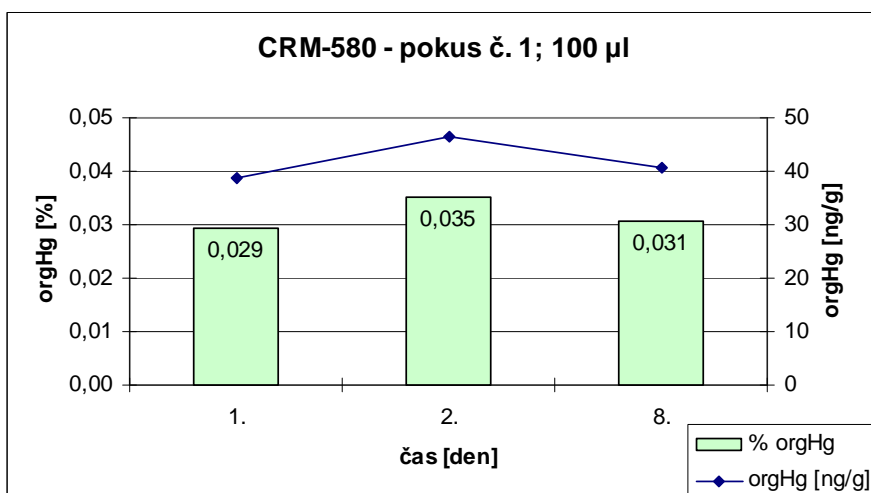
**Obrázek č. 38:** Naměřené hodnoty % orgHg a certifikované hodnoty T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - pokus č. 1 při dávkování 100  $\mu\text{l}$



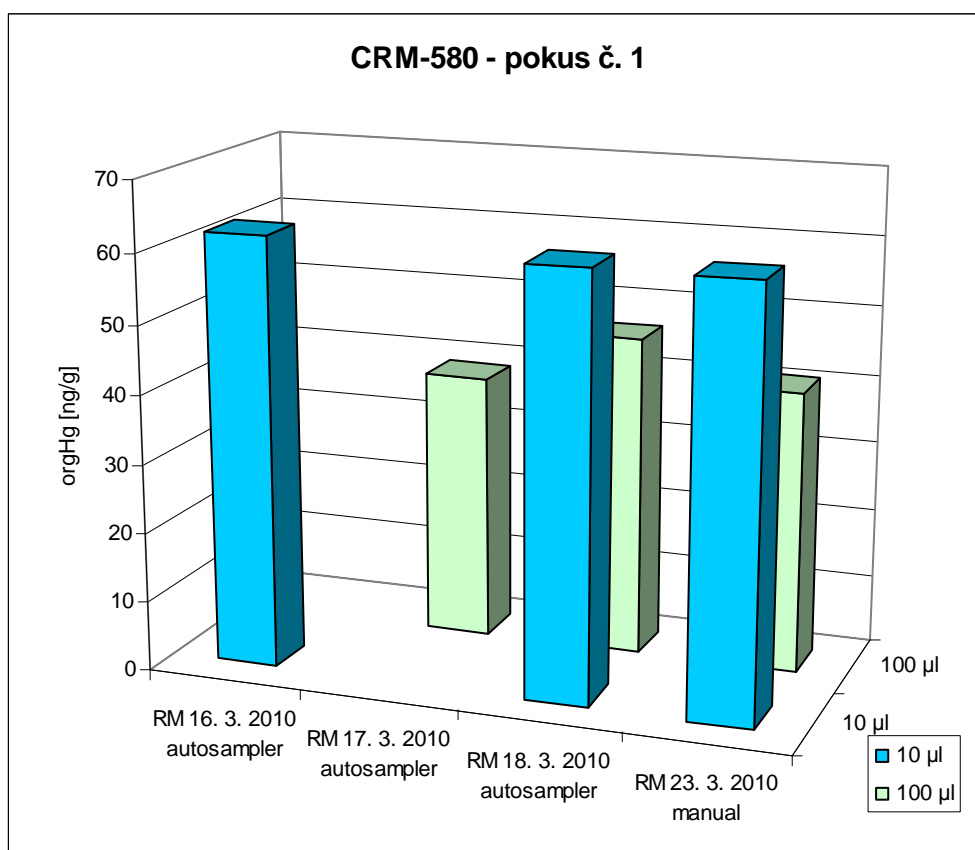
**Obrázek č. 39:** Naměřené hodnoty % orgHg a certifikované hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - pokus č. 1 při dávkování 100  $\mu\text{l}$



**Obrázek č. 40:** Naměřené hodnoty % orgHg a orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - pokus č. 1 při dávkování 10  $\mu\text{l}$

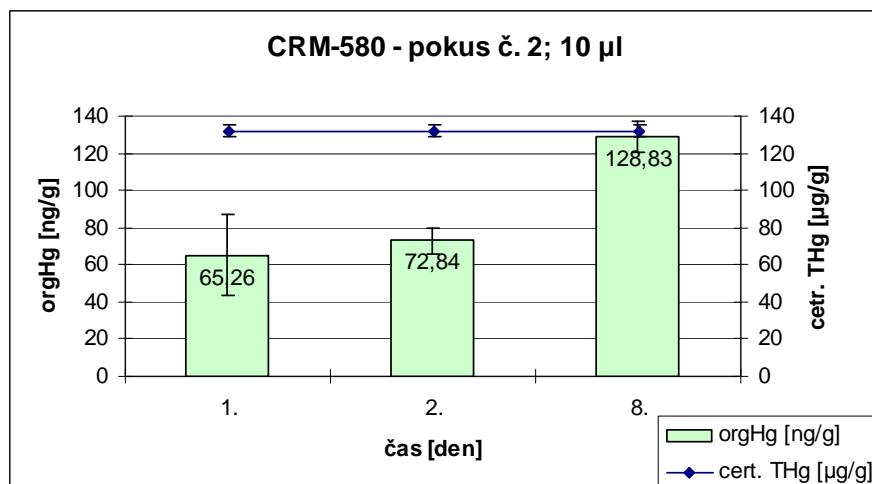


**Obrázek č. 41:** Naměřené hodnoty % orgHg a orgHg v  $\text{ng.g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - vzorek č. 1 při dávkování 100 µl

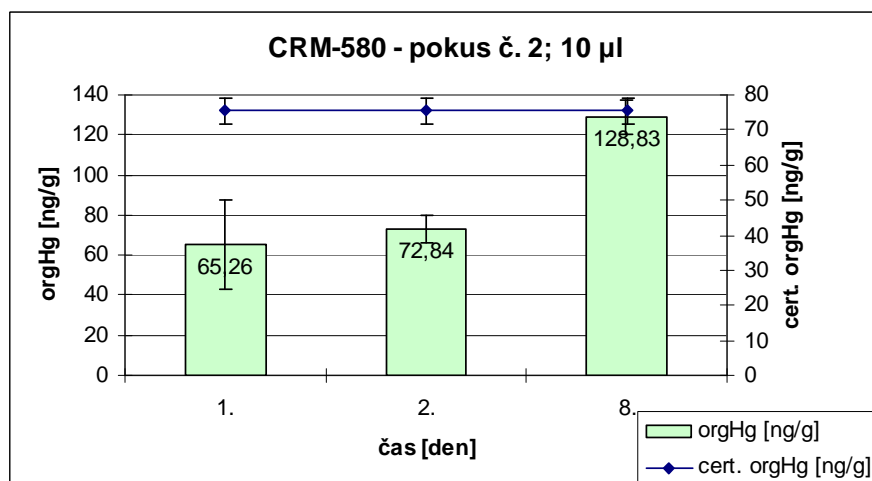


**Obrázek č. 42:** Porovnání hodnot obsahu orgHg v  $\text{ng.g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - pokus č. 1 při dávkování 10 a 100 µl

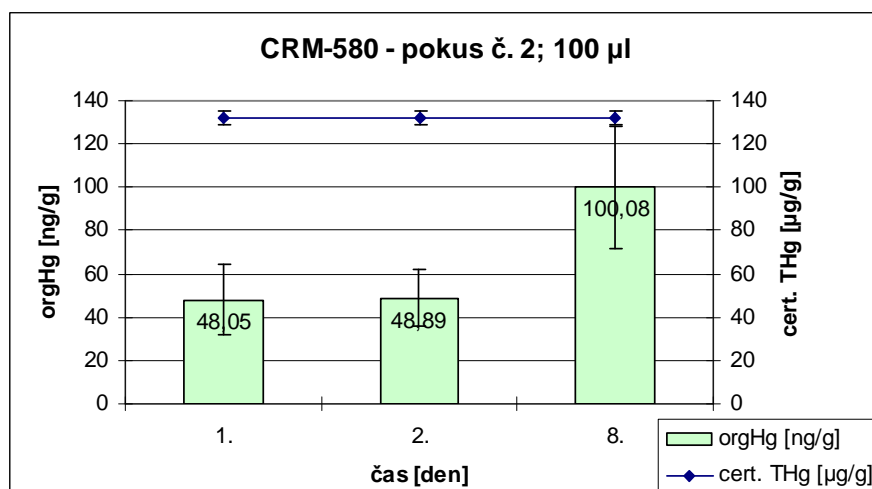
**Obrázek č. 43 - 53:** Grafické vyjádření závislosti orgHg a T-Hg pro sediment CRM-580 - pokus č. 1



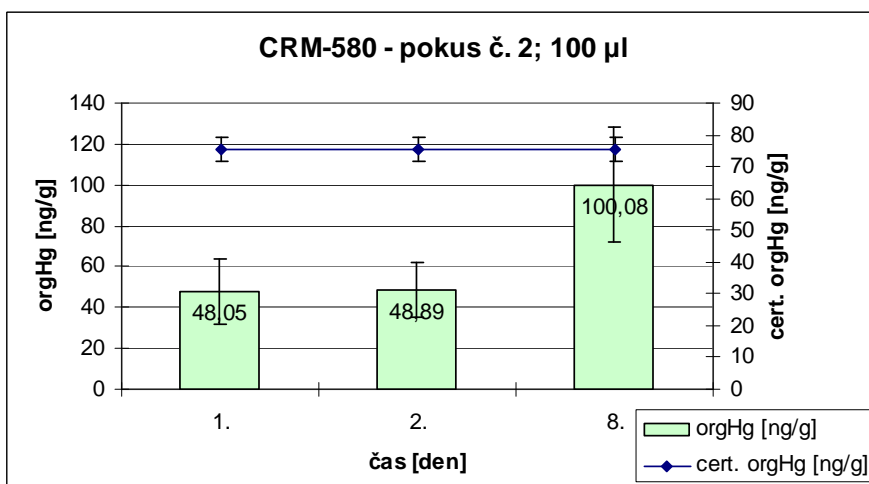
**Obrázek č. 43:** Naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  a certifikované hodnoty T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - pokus č. 2 při dávkování 10 µl



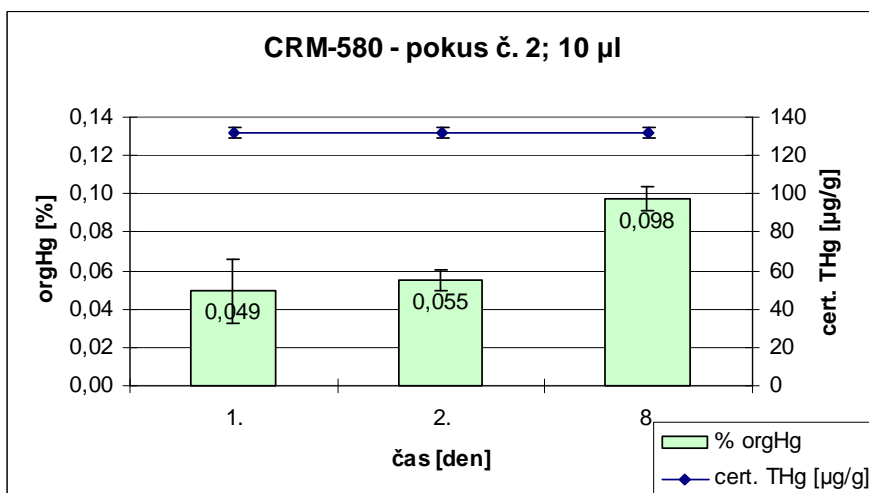
**Obrázek č. 44:** Naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  a certifikované hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - pokus č. 2 při dávkování 10 µl



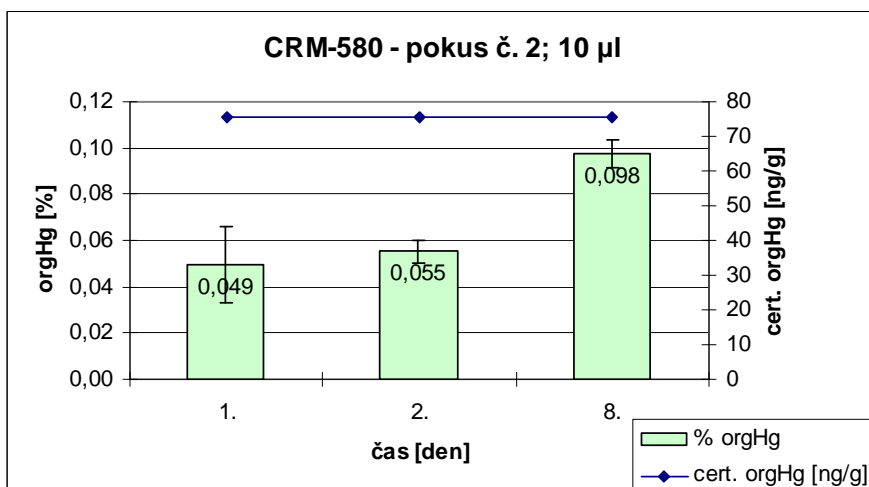
**Obrázek č. 45:** Naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  a certifikované hodnoty T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - pokus č. 2 při dávkování 100 µl



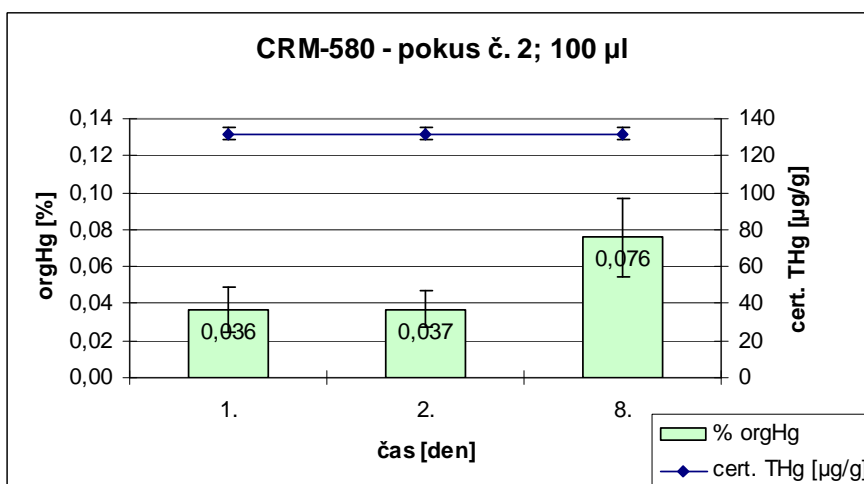
**Obrázek č. 46:** Naměřené hodnoty orgHg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  a certifikované hodnoty orgHg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - vzorek č. 2 při dávkování 100  $\mu\text{l}$



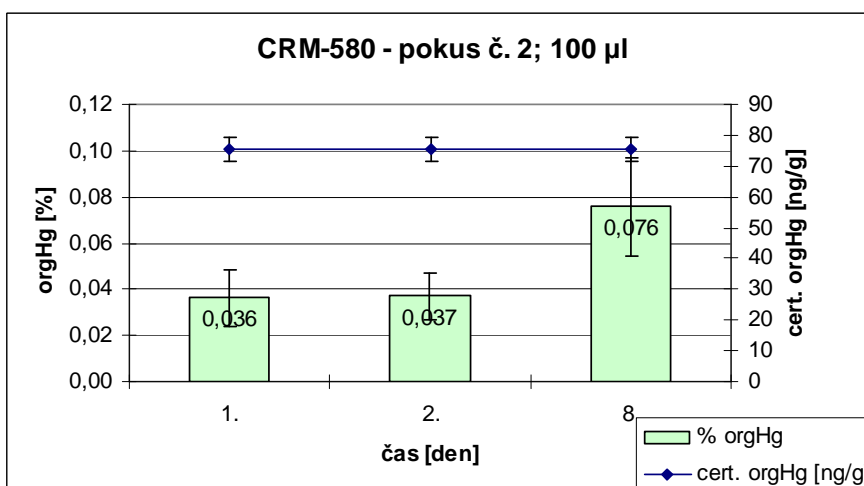
**Obrázek č. 47:** Naměřené hodnoty % orgHg a certifikované hodnoty T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - pokus č. 2 při dávkování 10  $\mu\text{l}$



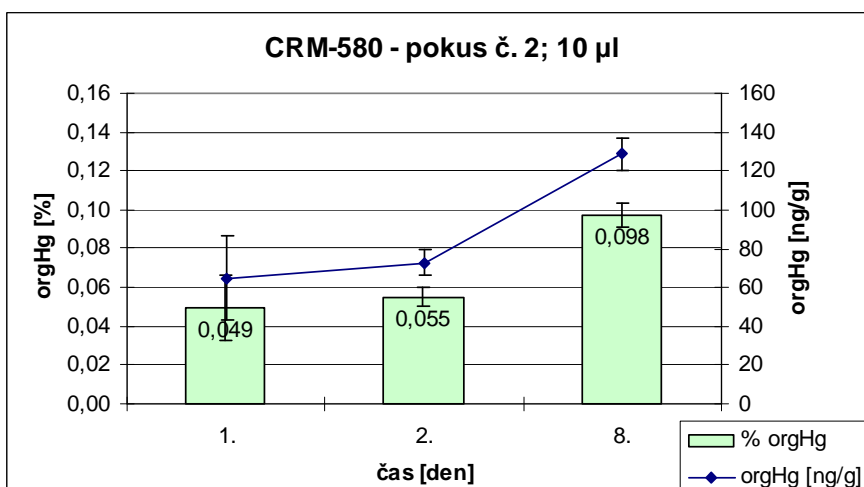
**Obrázek č. 48:** Naměřené hodnoty % orgHg a certifikované hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - vzorek č. 2 při dávkování 10  $\mu\text{l}$



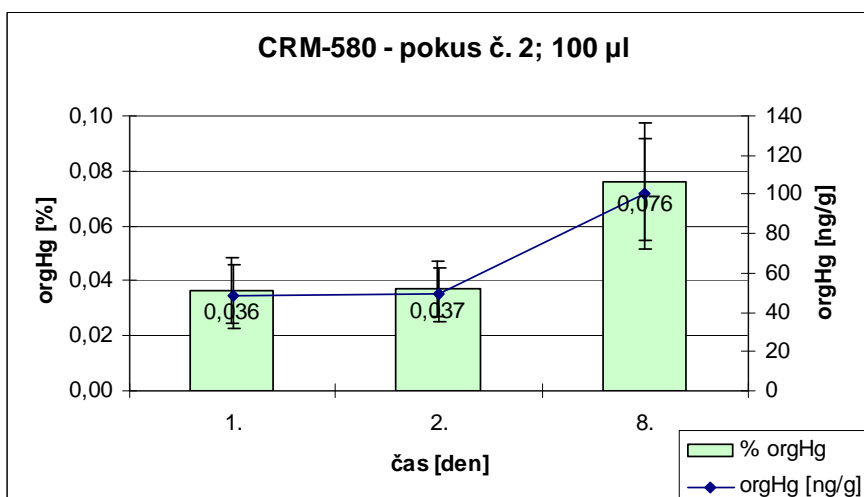
**Obrázek č. 49:** Naměřené hodnoty % orgHg a certifikované hodnoty T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - pokus č. 2 při dávkování 100  $\mu\text{l}$



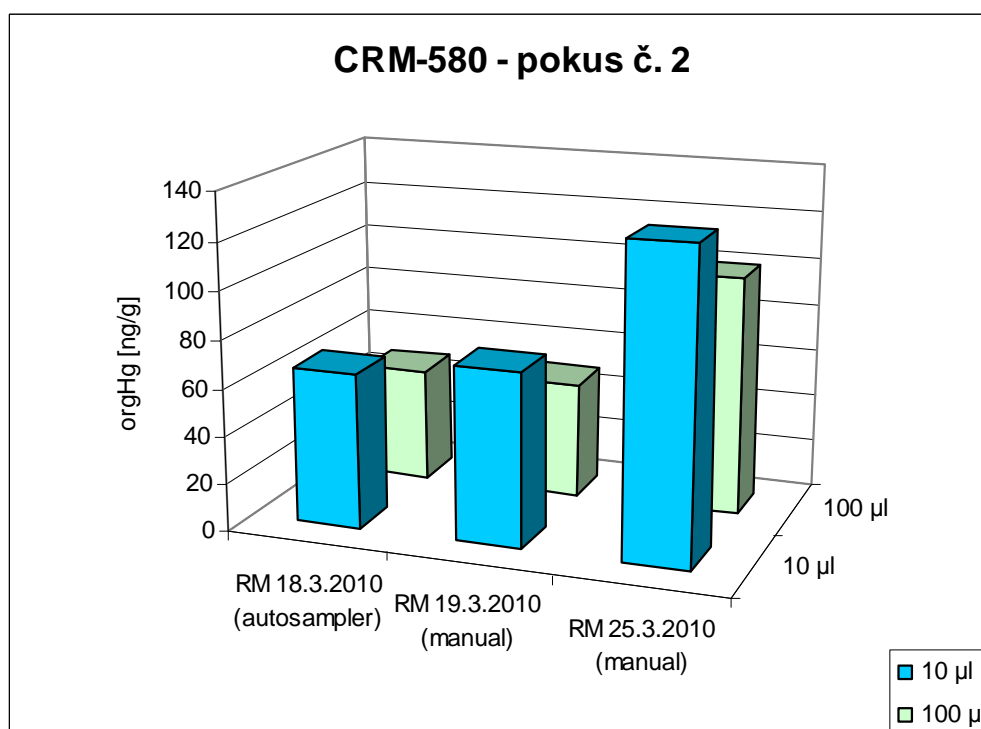
**Obrázek č. 50:** Naměřené hodnoty % orgHg a certifikované hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - pokus č. 2 při dávkování 100  $\mu\text{l}$



**Obrázek č. 51:** Naměřené hodnoty % orgHg a orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - pokus č. 2 při dávkování 10  $\mu\text{l}$



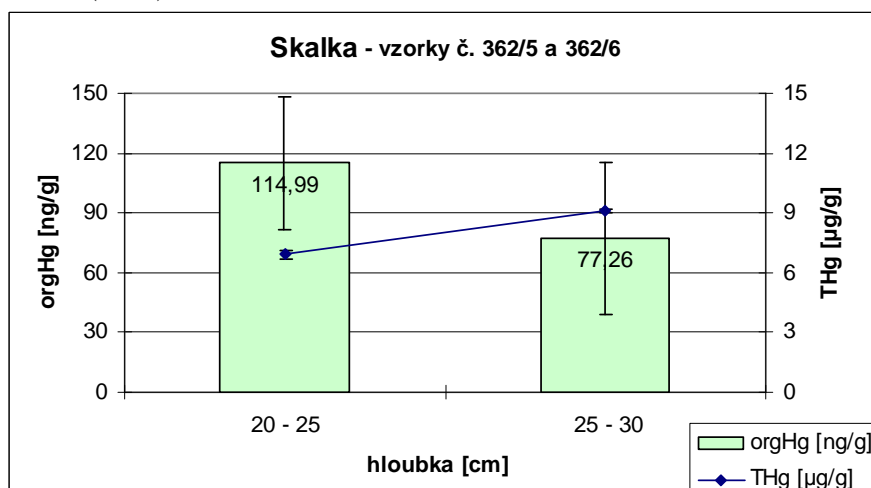
**Obrázek č. 52:** Naměřené hodnoty % orgHg a orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - pokus č. 2 při dávkování 100  $\mu\text{l}$



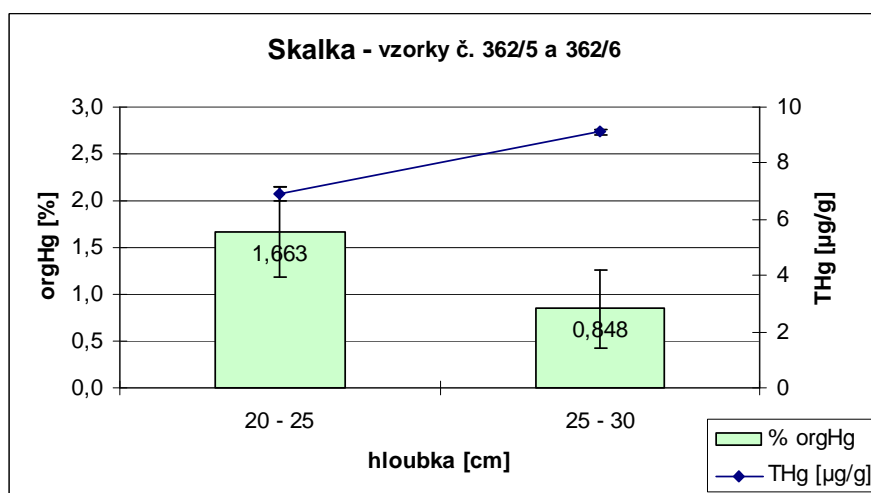
**Obrázek č. 53:** Porovnání hodnot obsahu orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro sediment CRM-580 - pokus č. 2 při dávkování 10 a 100  $\mu\text{l}$



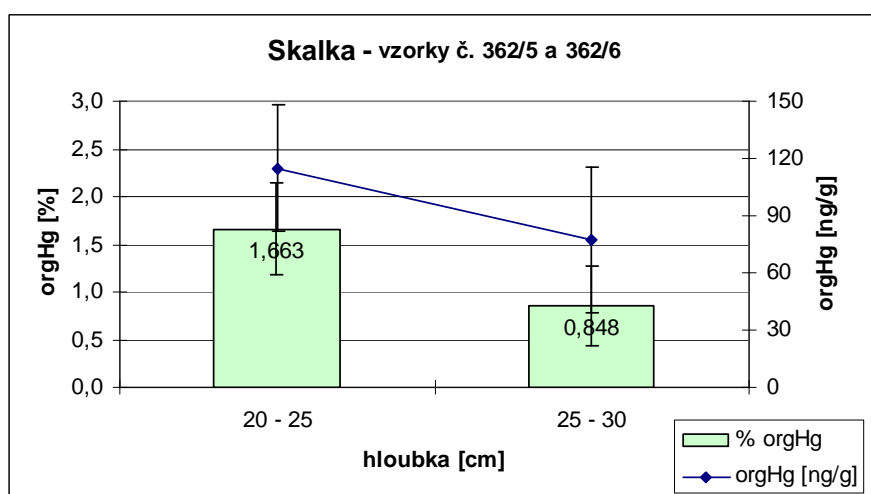
**Obrázek č. 54 - 56:** Grafické vyjádření závislosti orgHg a T-Hg pro sediment z nádrže Skalka (2003)



**Obrázek č. 54:** Naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  a T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro vzorky sedimentu z nádrže Skalka č. 362/5 a 362/6

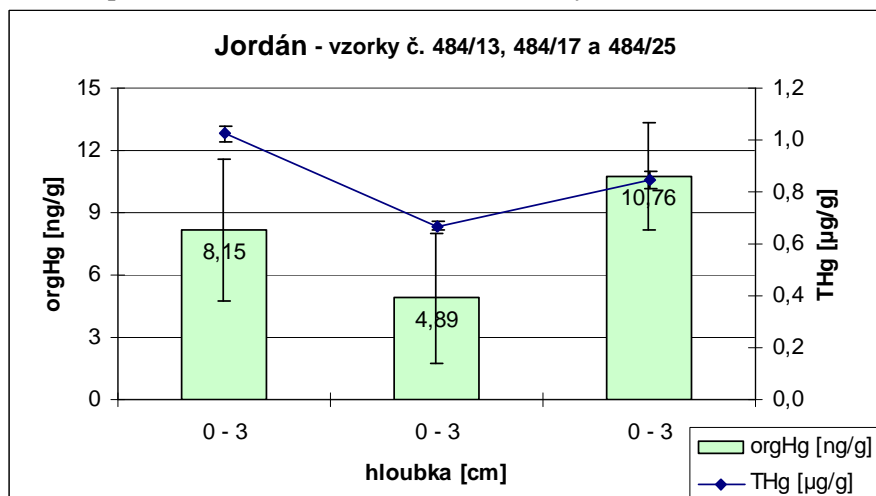


**Obrázek č. 55:** Hodnoty průměru % orgHg a naměřené hodnoty T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro vzorky sedimentu z nádrže Skalka č. 362/5 a 362/6

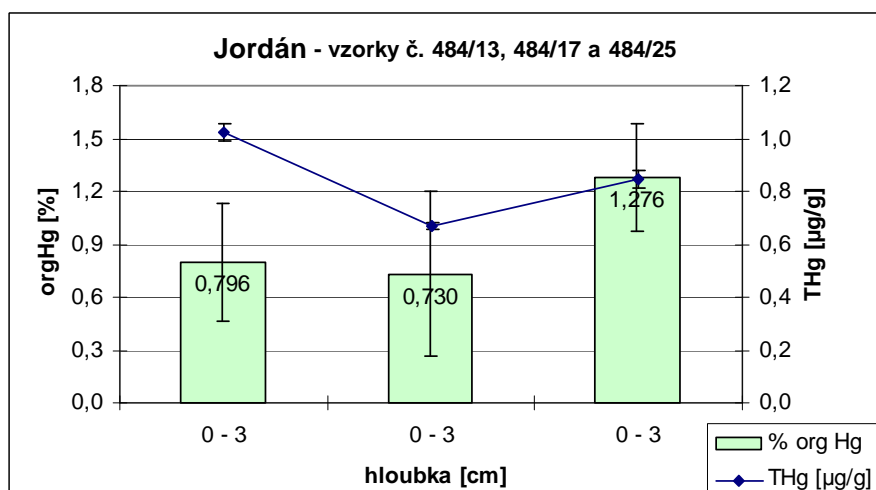


**Obrázek č. 56:** Hodnoty průměru % orgHg a naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro vzorky sedimentu z nádrže Skalka č. 362/5 a 362/6

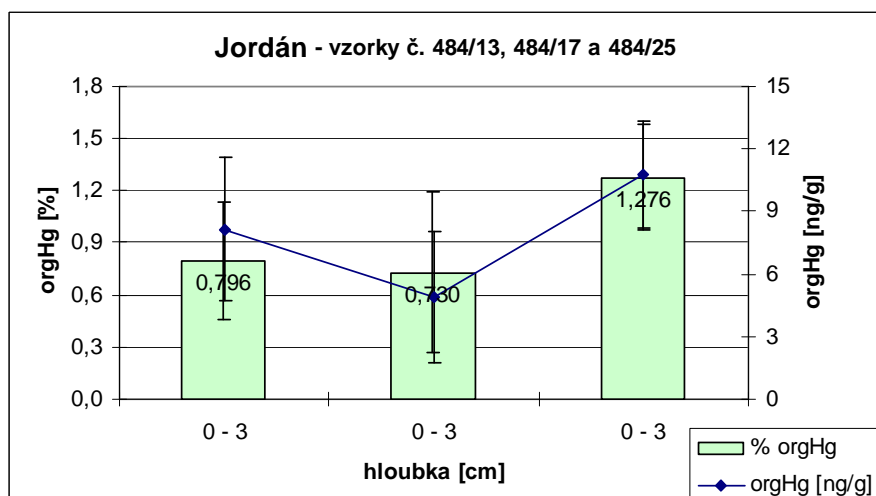
**Obrázek č. 57 - 59:** Grafické vyjádření závislosti orgHg a T-Hg pro sediment z nádrže Jordán v povrchové vrstvě 0 - 3 cm ze 3 odběrových míst



**Obrázek č. 57:** Naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng.g}^{-1}$  a T-Hg v  $\mu\text{g.g}^{-1}$  pro povrchové vzorky sedimentu z nádrže Jordán

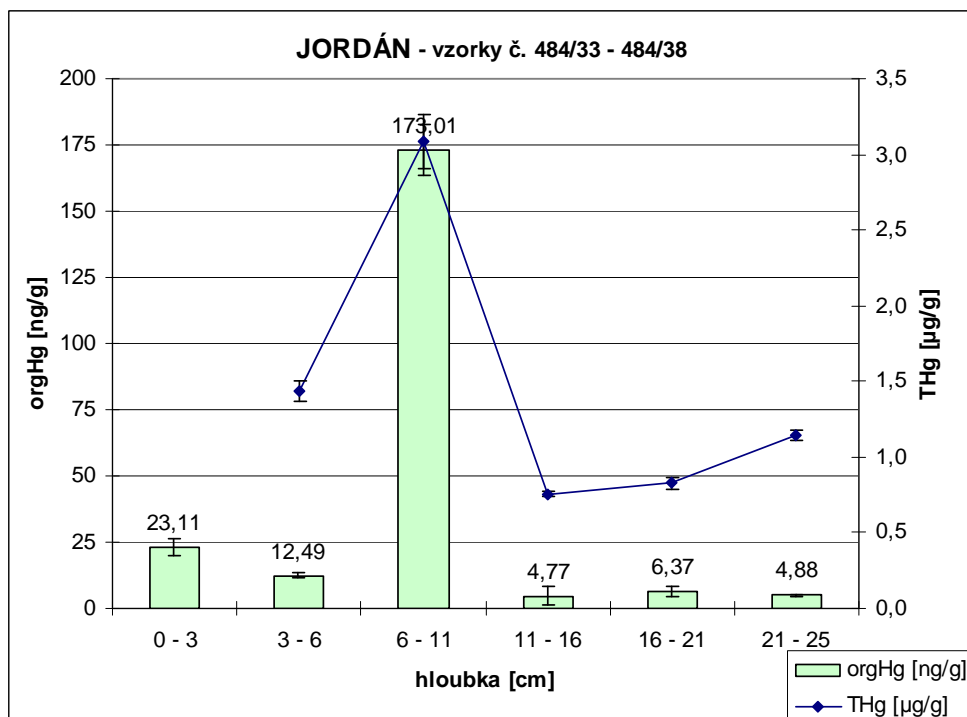


**Obrázek č. 58:** Hodnoty průměru % orgHg a naměřené hodnoty T-Hg v  $\mu\text{g.g}^{-1}$  pro povrchové vzorky sedimentu z nádrže Jordán

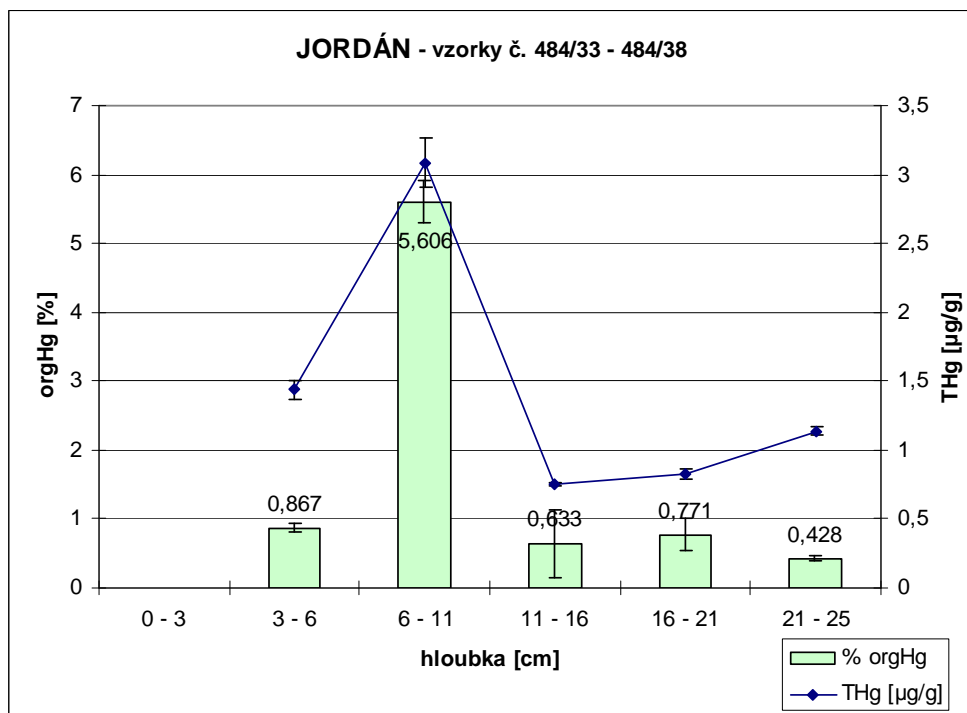


**Obrázek č. 59:** Hodnoty průměru % orgHg a naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng.g}^{-1}$  pro povrchové vzorky sedimentu z nádrže Jordán

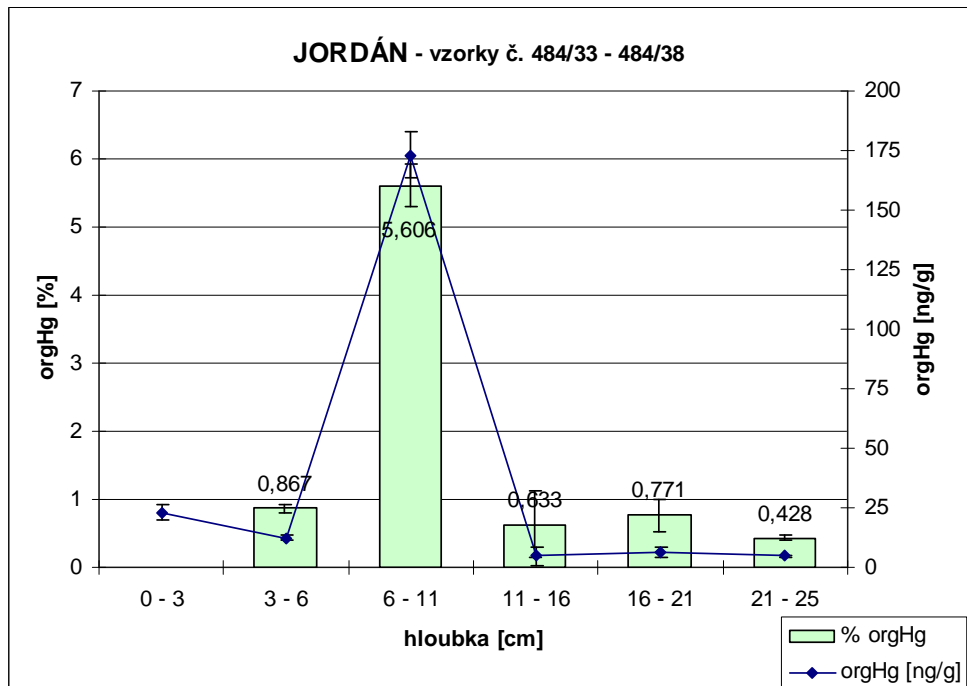
**Obrázek č. 60 - 62:** Grafické vyjádření závislosti orgHg a T-Hg pro sediment z nádrže Jordán v závislosti na hloubce (hloubkový profil)



**Obrázek č. 60:** Naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  a T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro hloubkový profil sedimentu z nádrže Jordán

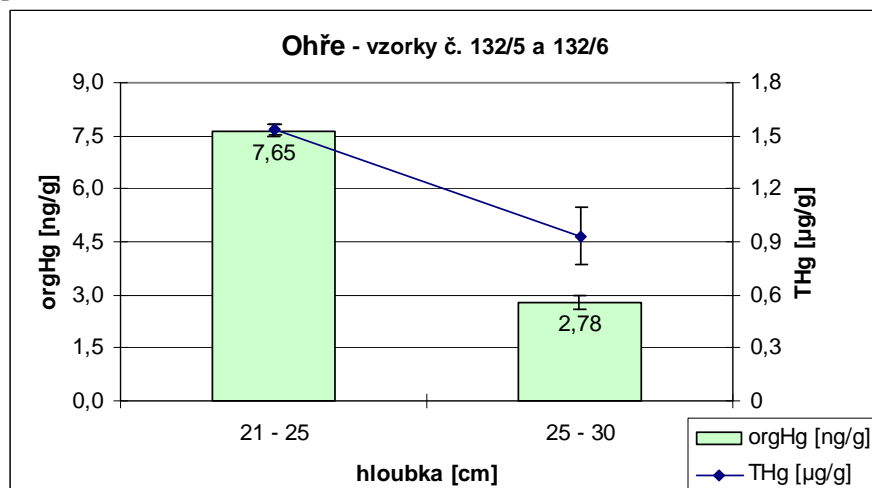


**Obrázek č. 61:** Hodnoty průměru % orgHg a naměřené hodnoty T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro hloubkový profil sedimentu z nádrže Jordán

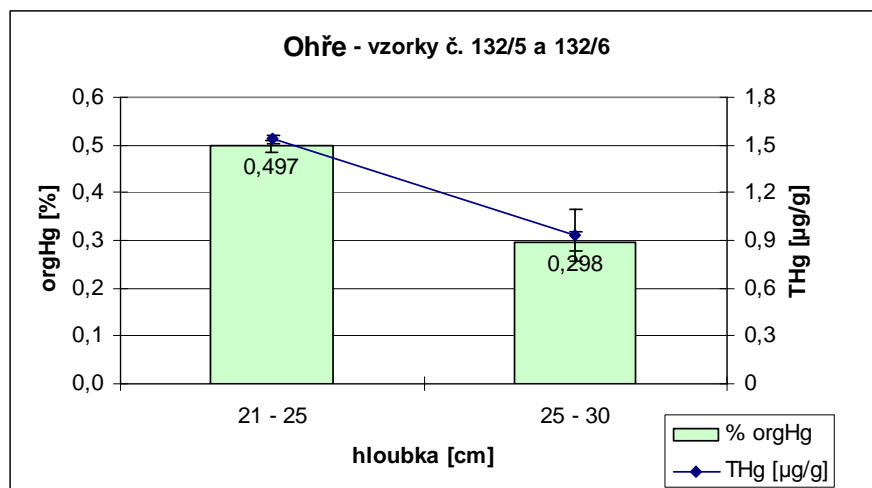


**Obrázek č. 62:** Hodnoty průměru % orgHg a naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro hloubkový profil sedimentu z nádrže Jordán

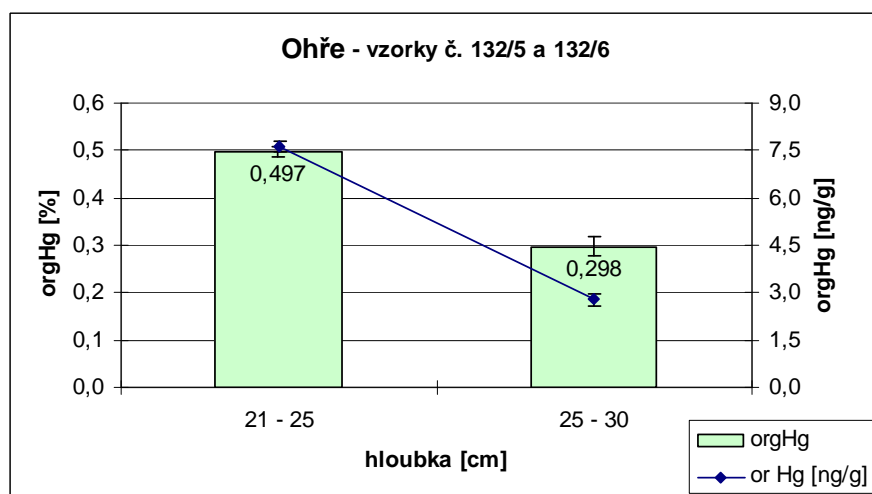
**Obrázek č. 63 - 65:** Grafické vyjádření závislosti orgHg a T-Hg pro sediment z řeky Ohře pod nádrží Skalka



**Obrázek č. 63:** Naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  a T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro vzorky sedimentu z řeky Ohře

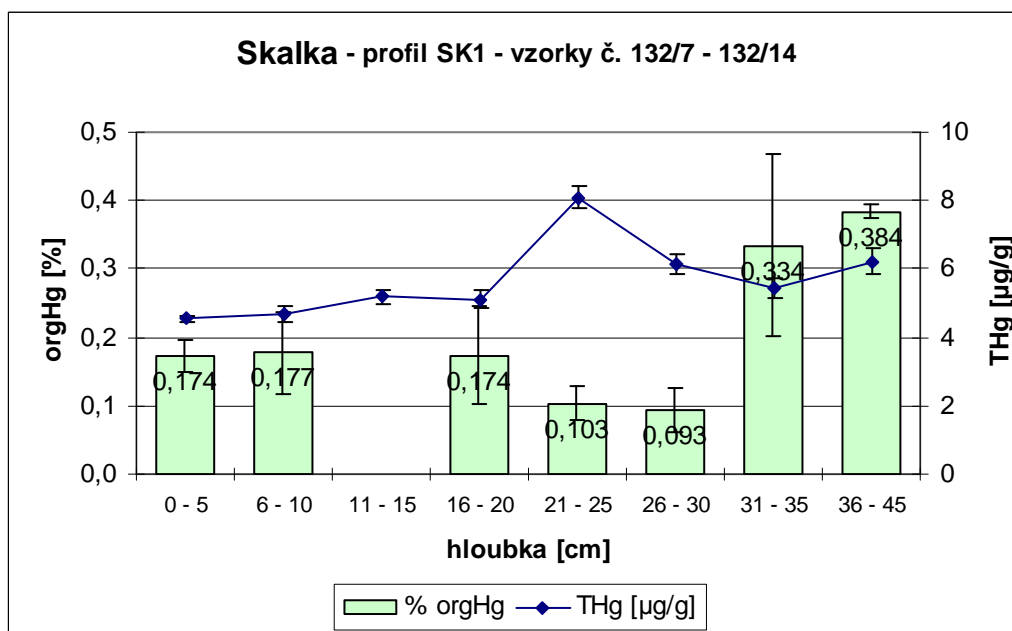


**Obrázek č. 64:** Hodnoty průměru % orgHg a naměřené hodnoty T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro vzorky sedimentu z řeky Ohře

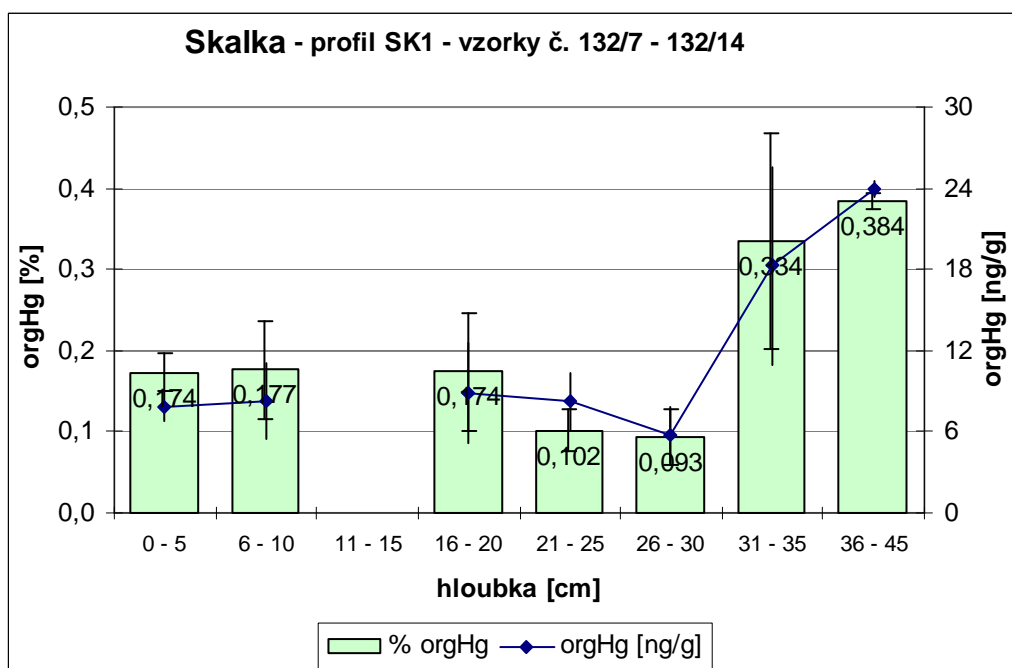


**Obrázek č. 65:** Hodnoty průměru % orgHg a naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro vzorky sedimentu z řeky Ohře

**Obrázek č. 66 - 67:** Grafické vyjádření závislosti orgHg a T-Hg pro sediment z nádrže Skalka (2010) - hloubkový profil SK1

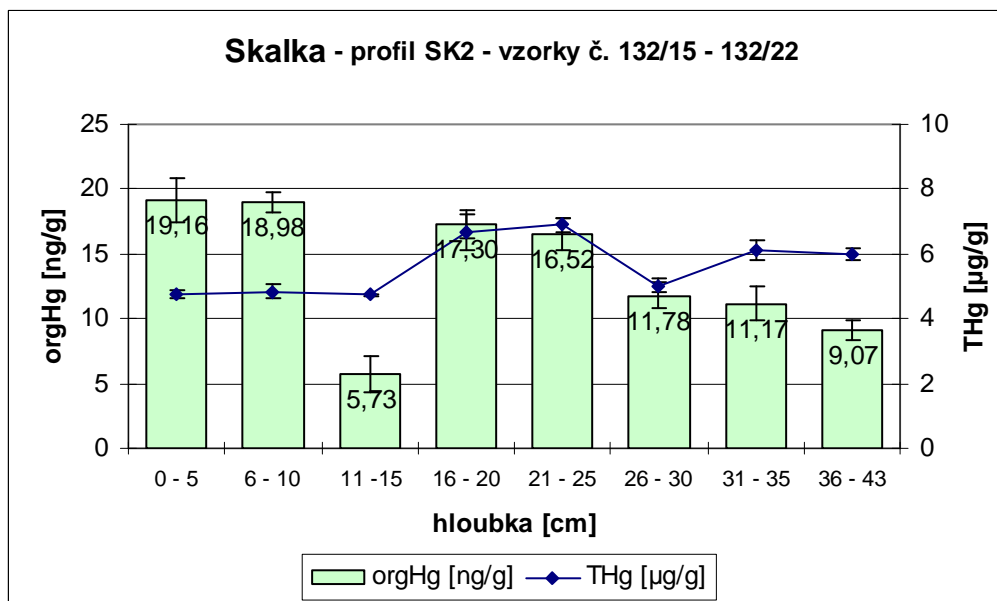


**Obrázek č. 66:** Hodnoty průměru % orgHg a naměřené hodnoty T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro hloubkový profil sedimentu z nádrže Skalka SK1

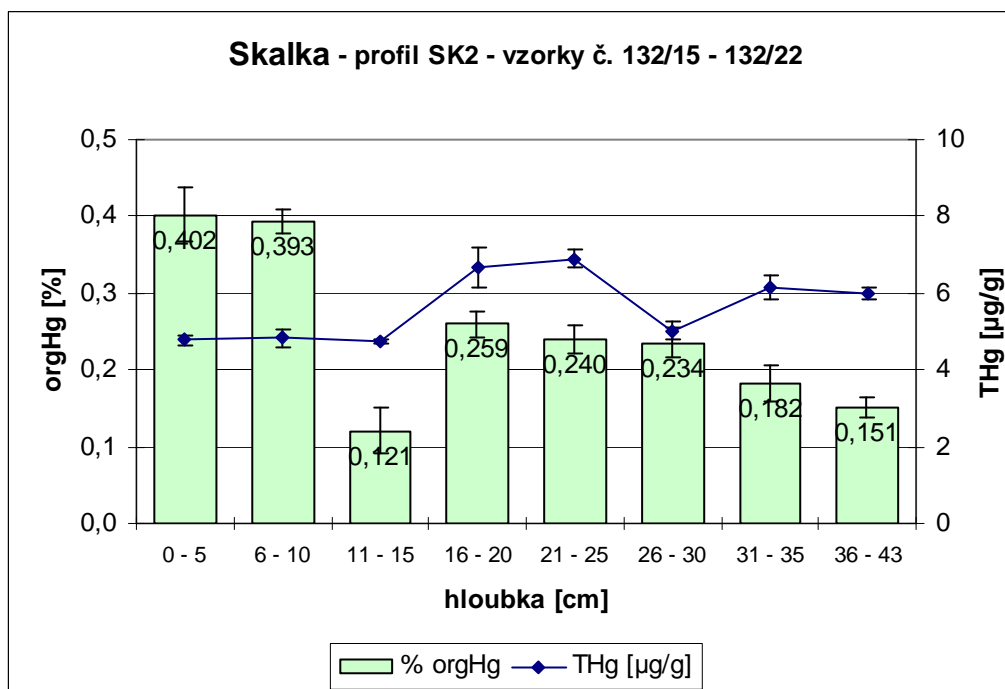


**Obrázek č. 67:** Hodnoty průměru % orgHg a naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro hloubkový profil sedimentu z nádrže Skalka SK1

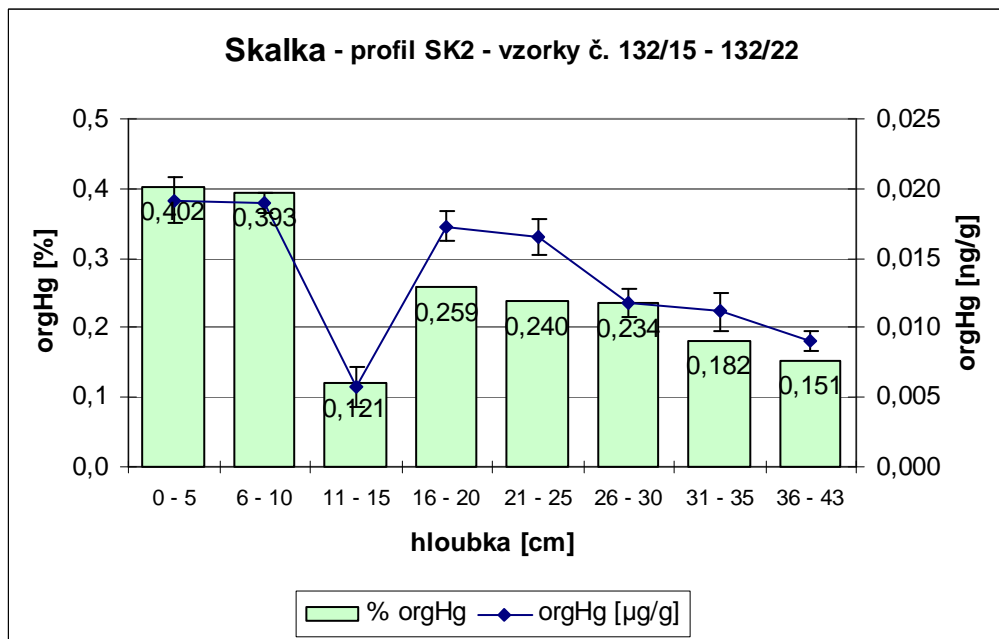
**Obrázek č. 68 - 70:** Grafické vyjádření závislosti orgHg a T-Hg pro sediment z nádrže Skalka (2010) - hloubkový profil SK2



**Obrázek č. 68:** Naměřené hodnoty orgHg  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  a T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro hloubkový profil sedimentu z nádrže Skalka SK2



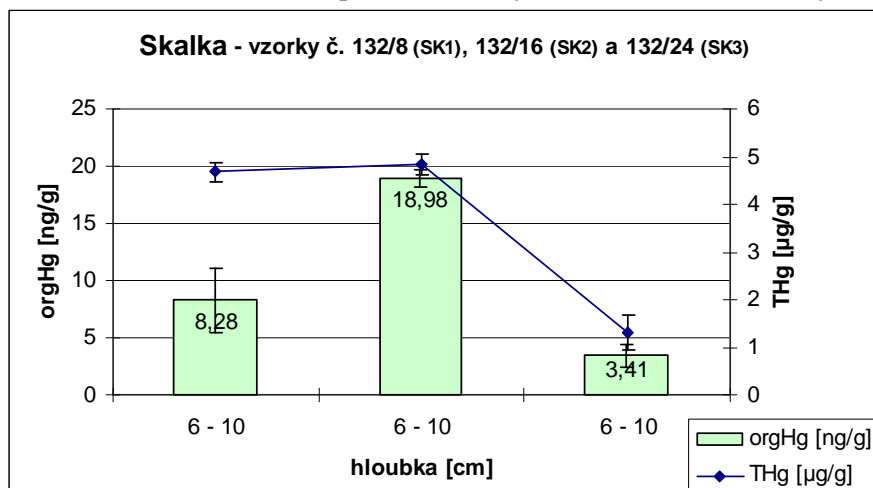
**Obrázek č. 69:** Hodnoty průměru % orgHg a naměřené hodnoty T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro hloubkový profil sedimentu z nádrže Skalka SK2



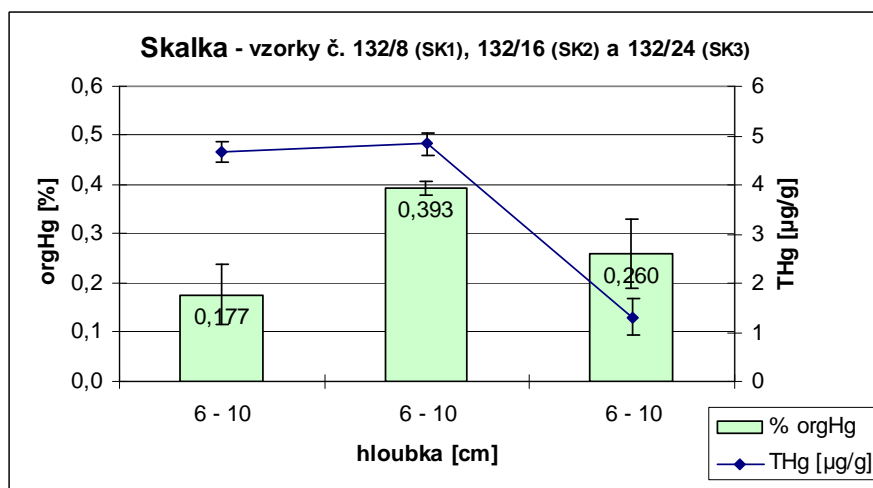
**Obrázek č. 70:** Hodnoty průměru % orgHg a naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro hloubkový profil sedimentu z nádrže Skalka SK2



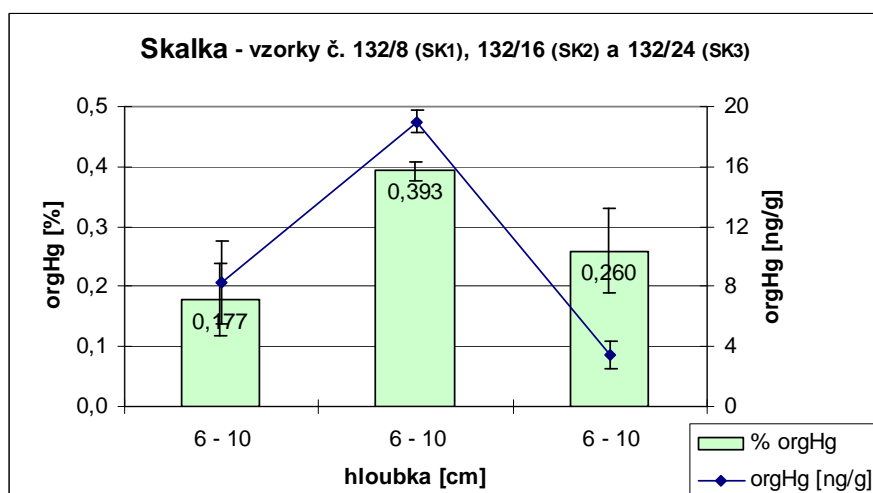
**Obrázek č. 71 - 73:** Grafické vyjádření závislosti orgHg a T-Hg pro sediment z nádrže Skalka (2010) - horizontální profil z hloubky 6 - 10 cm ze tří odběrových míst poblíž hráze



**Obrázek č. 71:** Naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  a T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro vzorky sedimentu z nádrže Skalka z hloubky 6 – 10 cm



**Obrázek č. 72:** Hodnoty průměru % orgHg a naměřené hodnoty T-Hg v  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pro vzorky sedimentu z nádrže Skalka z hloubky 6 – 10 cm



**Obrázek č. 73:** Hodnoty průměru % orgHg a naměřené hodnoty orgHg v  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  pro vzorky sedimentu z nádrže Skalka z hloubky 6 – 10 cm

## Příloha č. 8:

Tabulka č. 105 - 148 : Tabulky ke grafům v příloze č. 7

*Tabulka č. 105:* viz Obr. č. 33

CRM – 580 pokus č. 1 dávkování 10 µl	Čas [den]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]	Cert. Sd T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]
	1.	62,27	132	3
	3.	61,06	132	3
	8.	61,10	132	3

*Tabulka č. 106:* viz Obr. č. 23

CRM – 580 pokus č. 1 dávkování 10 µl	Čas [den]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]
	1.	62,27	75,5	3,7
	3.	61,06	75,5	3,7
	8.	61,10	75,5	3,7

*Tabulka č. 107:* viz Obr. č. 34

CRM – 580 pokus č. 1 dávkování 100 µl	Čas [den]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]	Cert. Sd T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]
	2.	38,61	132	3
	3.	46,30	132	3
	8.	40,62	132	3

*Tabulka č. 108:* viz Obr. č. 35

CRM – 580 pokus č. 1 dávkování 100 µl	Čas [den]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]
	2.	38,61	75,5	3,7
	3.	46,30	75,5	3,7
	8.	40,62	75,5	3,7

*Tabulka č. 109:* viz Obr. č. 36

CRM – 580 pokus č. 1 dávkování 10 µl	Čas [den]	orgHg [%]	Cert. T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]	Cert. Sd T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]
	1.	0,047	132	3
	3.	0,046	132	3
	8.	0,046	132	3

*Tabulka č. 110:* viz Obr. č. 37

CRM – 580 pokus č. 1 dávkování 10 µl	Čas [den]	orgHg [%]	Cert. orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]
	1.	0,047	75,5	3,7
	3.	0,046	75,5	3,7
	8.	0,046	75,5	3,7

**Tabulka č. 111:** viz Obr. č. 38

CRM – 580 pokus č. 1 dávkování 100 µl	Čas [den]	orgHg [%]	Cert. T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]	Cert. Sd T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]
	2.	0,029	132	3
	3.	0,035	132	3
	8.	0,031	132	3

**Tabulka č. 112:** viz Obr. č. 39

CRM – 580 pokus č. 1 dávkování 100 µl	Čas [den]	orgHg [%]	Cert. orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]
	2.	0,029	75,5	3,7
	3.	0,035	75,5	3,7
	8.	0,031	75,5	3,7

**Tabulka č. 113:** viz Obr. č. 40

CRM – 580 pokus č. 1 dávkování 10 µl	Čas [den]	orgHg [%]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]
	1.	0,047	62,27
	3.	0,046	61,06
	8.	0,046	61,10

**Tabulka č. 114:** viz Obr. č. 41

CRM – 580 pokus č. 1 dávkování 100 µl	Čas [den]	orgHg [%]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]
	2.	0,029	38,61
	3.	0,035	46,30
	8.	0,031	40,62

**Tabulka č. 115:** viz Obr. č. 42

CRM – 580 pokus č. 1	Datum měření + způsob dávkování	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ] při dávkování 10 µl	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ] při dávkování 100 µl
	16. 3. 2010 autosampler	62,27	
	17. 3. 2010 autosampler		38,61
	18. 3. 2010 autosampler	61,06	46,30
	23. 3. 2010 manual	61,10	40,62

**Tabulka č. 116:** viz Obr. č. 43

CRM – 580 pokus č. 2 dávkování 10 µl	Čas [den]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]	Cert. Sd T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]
	1.	65,26	21,92	132	3
	2.	75,84	6,77	132	3
	8.	128,83	8,27	132	3

**Tabulka č. 117:** viz Obr. č. 44

CRM – 580 pokus č. 2 dávkování 10 µl	Čas [den]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. Sd T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]
	1.	65,26	21,92	75,5	3,7
	2.	75,84	6,77	75,5	3,7
	8.	128,83	8,27	75,5	3,7

**Tabulka č. 118:** viz Obr. č. 45

CRM – 580 pokus č. 2 dávkování 100 µl	Čas [den]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]	Cert. Sd T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]
	1.	48,05	16,08	132	3
	2.	48,89	13,32	132	3
	8.	100,08	28,27	132	3

**Tabulka č. 119:** viz Obr. č. 46

CRM – 580 pokus č. 2 dávkování 100 µl	Čas [den]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. Sd T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]
	1.	48,05	16,08	75,5	3,7
	2.	48,89	13,32	75,5	3,7
	8.	100,08	28,27	75,5	3,7

**Tabulka č. 120:** viz Obr. č. 47

CRM – 580 pokus č. 2 dávkování 10 µl	Čas [den]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	Cert. T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]	Cert. Sd T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]
	1.	0,049	0,017	132	3
	2.	0,055	0,005	132	3
	8.	0,098	0,006	132	3

**Tabulka č. 121:** viz Obr. č. 48

CRM – 580 pokus č. 2 dávkování 10 µl	Čas [den]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	Cert. orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. Sd T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]
	1.	0,049	0,017	75,5	3,7
	2.	0,055	0,005	75,5	3,7
	8.	0,098	0,006	75,5	3,7

**Tabulka č. 122:** viz Obr. č. 49

CRM – 580 pokus č. 2 dávkování 100 µl	Čas [den]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	Cert. T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]	Cert. Sd T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]
	1.	0,036	0,012	132	3
	2.	0,037	0,010	132	3
	8.	0,076	0,021	132	3

**Tabulka č. 123:** viz Obr. č. 50

CRM – 580 pokus č. 2 dávkování 100 µl	Čas [den]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	Cert. orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Cert. Sd T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]
	1.	0,036	0,012	75,5	3,7
	2.	0,037	0,010	75,5	3,7
	8.	0,076	0,021	75,5	3,7

**Tabulka č. 124:** viz Obr. č. 51

CRM – 580 pokus č. 2 dávkování 10 µl	Čas [den]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]
	1	0,049	0,017	65,26	21,92
	2	0,055	0,005	75,84	6,77
	8	0,098	0,006	128,83	8,27

**Tabulka č. 125:** viz Obr. č. 52

CRM – 580 pokus č. 2 dávkování 100 µl	Čas [den]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]
	1	0,036	0,012	48,05	16,08
	2	0,037	0,010	48,89	13,32
	8	0,076	0,021	100,08	28,27

**Tabulka č. 126:** viz Obr. č. 53

CRM – 580 pokus č. 2	Datum měření + způsob dávkování	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ] při dávkování 10 µl	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ] při dávkování 100 µl
	18. 3. 2010 autosampler	65,26	48,05
	19. 3. 2010 manual	75,84	48,89
	25. 3. 2010 manual	128,83	100,08

**Tabulka č. 127:** viz Obr. č. 54

SKALKA SK 362	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]	Sd T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]
	362/5	20 – 25	114,99	33,58	6,91611	0,23478
	362/6	25 - 30	77,26	38,08	9,11220	0,11434

**Tabulka č. 128:** viz Obr. č. 55

SKALKA SK 362	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]	Sd T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]
	362/5	20 – 25	1,663	0,486	6,91611	0,23478
	362/6	25 - 30	0,848	0,418	9,11220	0,11434

**Tabulka č. 129:** viz Obr. č. 56

SKALKA SK 362	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]
	362/5	20 – 25	1,663	0,486	114,99	33,58
	362/6	25 - 30	0,848	0,418	77,26	38,08

**Tabulka č. 130:** viz Obr. č. 57

JORDÁN JO 484	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]	Sd T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]
	484/13	0 - 3	8,15	3,44	1,02391	0,03150
	484/17	0 - 3	4,89	3,11	0,66955	0,01508
	484/25	0 - 3	10,76	2,56	0,84381	0,03365

**Tabulka č. 131:** viz Obr. č. 58

JORDÁN JO 484	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
	484/13	0 - 3	0,796	0,336	1,02391	0,03150
	484/17	0 - 3	0,730	0,465	0,66955	0,01508
	484/25	0 - 3	1,276	0,303	0,84381	0,03365

**Tabulka č. 132:** viz Obr. č. 59

JORDÁN JO 484	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	OrgHg [ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd orgHg [ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
	484/13	0 - 3	0,796	0,336	8,15	3,44
	484/17	0 - 3	0,730	0,465	4,89	3,11
	484/25	0 - 3	1,276	0,303	10,76	2,56

**Tabulka č. 133:** viz Obr. č. 60

JORDÁN JO 484	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	OrgHg [ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd orgHg [ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
	484/33	0 - 3	23,11	3,01		
	484/34	3 - 6	12,49	0,95	1,43996	0,06633
	484/35	6 - 11	173,01	9,69	3,08636	0,17578
	484/36	11 - 16	4,77	3,72	0,75320	0,01634
	484/37	16 - 21	6,37	1,96	0,82600	0,03915
	484/38	21 - 25	4,88	0,42	1,13971	0,03464

**Tabulka č. 134:** viz Obr. č. 61

JORDÁN JO 484	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd T-Hg [ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
	484/33	0 - 3				
	484/34	3 - 6	0,867	0,066	1,43996	0,06633
	484/35	6 - 11	5,606	0,314	3,08636	0,17578
	484/36	11 - 16	0,633	0,494	0,75320	0,01634
	484/37	16 - 21	0,771	0,237	0,82600	0,03915
	484/38	21 - 25	0,428	0,037	1,13971	0,03464

**Tabulka č. 135:** viz Obr. č. 62

JORDÁN JO 484	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	OrgHg [ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Sd orgHg [ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
	484/33	0 - 3			23,11	3,01
	484/34	3 - 6	0,867	0,066	12,49	0,95
	484/35	6 - 11	5,606	0,314	173,01	9,69
	484/36	11 - 16	0,633	0,494	4,77	3,72
	484/37	16 - 21	0,771	0,237	6,37	1,96
	484/38	21 - 25	0,428	0,037	4,88	0,42

**Tabulka č. 136:** viz Obr. č. 63

OHŘE O 132	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [μg.g <sup>-1</sup> ]	Sd T-Hg [μg.g <sup>-1</sup> ]
	132/5	21 - 25	7,65	0,18	1,53743	0,02610
	132/6	25 - 30	2,78	0,19	0,93283	0,16463

**Tabulka č. 137:** viz Obr. č. 64

OHŘE O 132	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	T-Hg [μg.g <sup>-1</sup> ]	Sd T-Hg [μg.g <sup>-1</sup> ]
	132/5	21 - 25	0,497	0,011	1,53743	0,02610
	132/6	25 - 30	0,298	0,020	0,93283	0,16463

**Tabulka č. 138:** viz Obr. č. 65

OHŘE O 132	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]
	132/5	21 - 25	0,497	0,011	7,65	0,18
	132/6	25 - 30	0,298	0,020	2,78	0,19

**Tabulka č. 139:** viz Obr. č. 22

SKALKKA SK 132 SK1	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [μg.g <sup>-1</sup> ]	Sd T-Hg [μg.g <sup>-1</sup> ]
	132/7	0 - 5	7,88	1,08	4,54091	0,07150
	132/8	6 - 10	8,28	2,81	4,67465	0,21296
	132/9	11 - 15			5,18070	0,19566
	132/10	16 - 20	8,88	3,73	5,10553	0,27931
	132/11	21 - 25	8,23	2,12	8,08622	0,33351
	132/12	26 - 30	5,73	2,05	6,13577	0,30915
	132/13	31 - 35	18,26	7,26	5,46099	0,28836
	132/14	36 - 45	23,70	0,81	6,20702	0,38185

**Tabulka č. 140:** viz Obr. č. 66

SKALKKA SK 132 SK1	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	T-Hg [μg.g <sup>-1</sup> ]	Sd T-Hg [μg.g <sup>-1</sup> ]
	132/7	0 - 5	0,174	0,024	4,54091	0,07150
	132/8	6 - 10	0,177	0,060	4,67465	0,21296
	132/9	11 - 15			5,18070	0,19566
	132/10	16 - 20	0,174	0,073	5,10553	0,27931
	132/11	21 - 25	0,102	0,024	8,08622	0,33351
	132/12	26 - 30	0,093	0,033	6,13577	0,30915
	132/13	31 - 35	0,334	0,133	5,46099	0,28836
	132/14	36 - 45	0,384	0,009	6,20702	0,38185

**Tabulka č. 141:** viz Obr. č. 67

SKALKKA SK 132 SK1	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]
	132/7	0 - 5	0,174	0,024	7,88	1,08
	132/8	6 - 10	0,177	0,060	8,28	2,81
	132/9	11 - 15				
	132/10	16 - 20	0,174	0,073	8,88	3,73
	132/11	21 - 25	0,102	0,024	8,23	2,12
	132/12	26 - 30	0,093	0,033	5,73	2,05
	132/13	31 - 35	0,334	0,133	18,26	7,26
	132/14	36 - 45	0,384	0,009	23,70	0,81

**Tabulka č. 142:** viz Obr. č. 68

SKALKKA SK 132 SK2	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [μg.g <sup>-1</sup> ]	Sd T-Hg [μg.g <sup>-1</sup> ]
	132/15	0 - 5	19,16	1,70	4,76624	0,12716
	132/16	6 - 10	18,98	0,76	4,82767	0,21876
	132/17	11 - 15	5,73	1,40	4,73136	0,04047
	132/18	16 - 20	17,30	1,08	6,67598	0,53491
	132/19	21 - 25	16,52	1,25	6,88971	0,22688
	132/20	26 - 30	11,78	0,98	5,02570	0,22034
	132/21	31 - 35	11,17	1,36	6,12891	0,31927
132/22	36 - 43	9,07	0,75	5,99417	0,17480	

**Tabulka č. 143:** viz Obr. č. 69

SKALKKA SK 132 SK2	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	T-Hg [μg.g <sup>-1</sup> ]	Sd T-Hg [μg.g <sup>-1</sup> ]
	132/15	0 - 5	0,402	0,036	4,76624	0,12716
	132/16	6 - 10	0,393	0,016	4,82767	0,21876
	132/17	11 - 15	0,121	0,030	4,73136	0,04047
	132/18	16 - 20	0,259	0,016	6,67598	0,53491
	132/19	21 - 25	0,230	0,018	6,88971	0,22688
	132/20	26 - 30	0,234	0,020	5,02570	0,22034
	132/21	31 - 35	0,182	0,022	6,12891	0,31927
132/22	36 - 43	0,151	0,013	5,99417	0,17480	

**Tabulka č. 145:** viz Obr. č. 70

SKALKKA SK 132 SK2	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]
	132/15	0 - 5	0,402	0,036	19,16	1,70
	132/16	6 - 10	0,393	0,016	18,98	0,76
	132/17	11 - 15	0,121	0,030	5,73	1,40
	132/18	16 - 20	0,259	0,016	17,30	1,08
	132/19	21 - 25	0,230	0,018	16,52	1,25
	132/20	26 - 30	0,234	0,020	11,78	0,98
	132/21	31 - 35	0,182	0,022	11,17	1,36
132/22	36 - 43	0,151	0,013	9,07	0,75	

**Tabulka č. 146:** viz Obr. č. 71

SKALKKA SK 132	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [μg.g <sup>-1</sup> ]	Sd T-Hg [μg.g <sup>-1</sup> ]
	132/8 (SK1)	6 - 10	8,28	2,81	4,67465	0,21296
	132/16 (SK2)	6 - 10	18,98	0,76	4,82767	0,21876
	132/24 (SK3)	6 - 10	3,41	0,92	1,31146	0,35889

**Tabulka č. 147:** viz Obr. č. 72

SKALKKA SK 132	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	T-Hg [μg.g <sup>-1</sup> ]	Sd T-Hg [μg.g <sup>-1</sup> ]
	132/8 (SK1)	6 - 10	0,177	0,060	4,67465	0,21296
	132/16 (SK2)	6 - 10	0,393	0,016	4,82767	0,21876
	132/24 (SK3)	6 - 10	0,260	0,070	1,31146	0,35889



**Tabulka č. 148:** viz Obr. č. 73

SKALKA SK 132	Číslo vzorku	Hloubka [cm]	orgHg [%]	Sd orgHg [%]	OrgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]
	132/8 (SK1)	6 - 10	0,177	0,060	8,28	2,81
	132/16 (SK2)	6 - 10	0,393	0,016	18,98	0,76
	132/24 (SK3)	6 - 10	0,260	0,070	3,41	0,92

## **Příloha č. 9:**

**Tabulka č. 149 a 150:** Převzaté hodnoty T-Hg (naměřeno Soukupem, 2004 a Maršálkem et al, 2004) a MeHg (naměřenou Švehlou et al., 2005) v nádrži Skalka sloužící pro srovnání dnešního stavu kontaminace s literárními údaji

**Tabulka č. 149:** Převzaté hodnoty T-Hg v nádrži Skalka (naměřeno Soukupem, 2004 a Maršálkem et al, 2004)

<b>Lokalita SKALKA (2003)</b>								
<b>naměřené hodnoty T-Hg ve vzorcích odebraných a změřených roku 2003</b>								
Hloubka vrstvy [cm]	u hráze ř. km 243 u limnigrafu	u 2 zátok (u mlýnku) ř. km 244	pod kempem ř. km 245	u skály proti kempu ř. km 245	u Vlčích jam ř. km 246	u Cetnova ř. km 247	u kostela v Pomezí ř. km 248	(přítok) břeh u ř. km 250
	<b>T-Hg [µg.g<sup>-1</sup>]</b>							
0 - 5	5,46	4,75	5,92	4,88	7,02	8,60	7,92	6,37
5 - 10	6,21	6,83	7,80	5,63	9,07	8,90	9,20	5,08
10 - 15	5,53	7,18	6,77	5,41	8,19	9,12	12,43	0,36
15 - 20	5,85	6,44	7,08	6,06	8,80	10,40	17,32	n
20 - 25	6,87	6,39	8,33	6,32	9,92	10,00	27,27	n
25 - 30	8,52	7,19	7,00	6,90	10,83	9,55	n	n
30 - 35	10,91	n	6,53	7,98	4,92	9,27	n	n
35 - 40	32,48	n	n	n	2,76	n	n	n

Zdroj: Převzato a upraveno podle Soukupa (2004) a Maršálka et al. (2004)

**Tabulka č. 150:** Převzaté hodnoty T-Hg (naměřeno Soukupem, 2004 a Maršálkem et al, 2004) a MeHg (naměřenou Švehlou et al., 2005) v nádrži Skalka

<b>Lokalita SKALKA (2003) -</b>												
<b>naměřené hodnoty T-Hg, resp. MeHg ve vzorcích sedimentů odebraných a změřených mezi lety 2003 - 2005 v ČB pomocí AAS, resp. Brně pomocí GC</b>												
Hloubka vrstvy [cm]	u hráze ř. km 243 u limnigrafu				u Vlčích jam ř. km 246				u kostela v Pomezí ř. km 248			
	Číslo vzorku	MeHg [µg.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]	MeHg [%]	Číslo vzorku	MeHg [µg.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]	MeHg [%]	Číslo vzorku	MeHg [µg.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [µg.g <sup>-1</sup> ]	MeHg [%]
0 - 5	362/1	0,62	5,46	10,5	362/31	0,61	7,02	8,05	362/12	0,70	7,92	8,25
6 - 10	362/2	0,68	6,21	10,2	362/32	0,68	9,07	6,93	362/13	0,64	9,20	6,47
11 - 15	362/3	0,77	5,53	13,0	362/33	0,68	8,19	7,78	362/14	0,50	12,43	3,74
16 - 20	362/4	1,92	5,85	30,5	362/34	0,74	8,80	7,83	362/15	0,73	17,32	3,90
21 - 25	362/5	1,88	6,87	25,5	362/35	0,44	9,92	4,08	362/16	1,04	27,27	3,56
26 - 30	362/6	1,73	8,52	18,8	362/36	0,49	10,83	4,23	n	n	n	n
31 - 35	362/7	0,72	10,91	6,1	362/37	0,13	4,92	2,37	n	n	n	n
35 - 40	362/8	1,52	32,48	4,4	362/38	0,06	2,76	2,07	n	n	n	n

Zdroj: Převzato a upraveno podle Soukupa (2004) a Švehly et al. (2005)

## **Příloha č. 10:**

**Tabulka č. 151 - 170:** Dokládající závislosti obsahu Hg na dávkovaném množství

**Tabulka č. 151 - 153:** Ověření správnosti dávkování přístroje AMA-254

**Tabulka č. 151:** Ověření správnosti dávkování autosamplerem vážením na vodovodní vodě s vypuzovacím objemem 20  $\mu\text{l}$  a bez vypuzovacího objemu

<b>Ověření správnosti dávkování autosamplerem vážením na vodovodní vodě</b>				
<b>„Purge volume“ vypuzovací objem [<math>\mu\text{l}</math>]</b>	20			0
<b>Dávkovaný objem [<math>\mu\text{l}</math>]</b>	<b>10</b>	<b>50</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>Hodnota po zvážení [mg]</b>	32,8	70,0	122,3	101,3
	29,3	69,2	120,2	91,8
	29,4	70,3	120,8	99,4

**Tabulka č. 152:** Ověření správnosti manuálního dávkování vážením na vodovodní vodě bez vypuzovacího objemu

<b>Ověření správnosti manuálního dávkování vážením na vodovodní vodě</b>			
<b>Dávkovaný objem [<math>\mu\text{l}</math>]</b>	<b>10</b>	<b>50</b>	<b>100</b>
<b>Hodnota po zvážení [mg]</b>	10,5	55,1	106,5
	9,8	49,0	99,6
	10,4	47,1	106,4

**Tabulka č. 153:** Ověření správnosti výsledků stanovení Hg při manuálním dávkování 50  $\mu\text{l}$  pro standard Hg

<b>Ověření správnosti manuálního dávkování při 50 <math>\mu\text{l}</math> pro standard Hg o 100 <math>\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}</math></b>			
<b>Naměřené hodnoty Hg [<math>\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}</math>]</b>	<b>x [<math>\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}</math>]</b>	<b>Sd [<math>\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}</math>]</b>	<b>Rsd [%]</b>
105,62	109,81	4,19	3,82
109,81			
114,00			

**Tabulka č. 154 – 170:** Naměřené hodnoty orgHg v závislosti na dávkovaném množství, tabulky ke grafům v Příloze č. 11

**Tabulka č. 154:** viz Obr. č. 74

<b>„Mycí“ HNO<sub>3</sub> (cca 15%)</b>					
<b>Dávkování [μl]</b>	<b>Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]</b>	<b>Naměřené hodnoty T-Hg [ng.ml<sup>-1</sup>]</b>	<b>x [ng.ml<sup>-1</sup>]</b>	<b>Sd [ng.ml<sup>-1</sup>]</b>	<b>Rsd [%]</b>
<b>10</b>	<b>60, 120, 45</b>	18,46	<b>15,53</b>	2,55	16,4
		14,26			
		13,86			
<b>20</b>		11,35	<b>11,31</b>	0,43	3,84
		11,72			
		10,85			
<b>50</b>		4,64	<b>5,51</b>	0,79	14,32
		6,17			
		5,72			
<b>100</b>		3,79	<b>3,77</b>	0,05	1,30
		3,81			
		3,71			

**Tabulka č. 155:** viz Obr. č. 75

<b>2M HCl použita pro extrakci CRM-580 s ionexem</b>					
<b>Dávkování [μl]</b>	<b>Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]</b>	<b>Naměřené hodnoty T-Hg [ng.ml<sup>-1</sup>]</b>	<b>x [ng.ml<sup>-1</sup>]</b>	<b>Sd [ng.ml<sup>-1</sup>]</b>	<b>Rsd [%]</b>
<b>10</b>	<b>60, 120, 45</b>	1,17	<b>1,17</b>	0,05	3,96
		1,22			
		1,12			
<b>20</b>		0,59	<b>0,56</b>	0,05	9,00
		0,50			
		0,59			
<b>50</b>		0,24	<b>0,24</b>	0,00	0,87
		0,24			
		0,24			
<b>100</b>		0,16	<b>0,16</b>	0,02	9,76
		0,14			
		0,17			

**Tabulka č. 156:** viz Obr. č. 25

2M HCl					
Dávkování [μl]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
10	60, 120, 45	2,21	2,12	0,19	8,96
		1,99			
		2,05			
		1,93			
		2,40			
20		1,69	1,71	0,13	7,49
		1,79			
		1,85			
		1,72			
		1,51			
50		0,84	0,92	0,09	9,78
		0,82			
		0,94			
		1,01			
		1,01			
100		0,53	0,49	0,03	6,61
		0,50			
		0,47			
		0,46			
		0,46			

**Tabulka č. 157:** viz Obr. č. 76

Standard o známém přídavku Hg ve 2M HCl					
Dávkování [μl]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
10	60, 120, 45	4,71	4,94	0,17	3,43
		4,88			
		4,91			
		5,06			
		5,15			
20		3,94	4,03	0,09	2,35
		3,98			
		3,98			
		4,06			
		4,18			
50		3,17	3,15	0,02	0,50
		3,15			
		3,13			
		3,14			
		3,14			
100		2,63	2,63	0,01	0,37
		2,62			
		2,63			
		2,65			
		2,63			

**Tabulka č. 158:** viz Obr. č. 29, 30

<b>Konzervační činidlo*</b>					
Dávkování [μl]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
10	60, 120, 45	0,61	0,59	0,03	4,58
		0,56			
		0,55			
		0,78			
		0,59			
20		0,29	0,30	0,01	4,69
		0,31			
		0,28			
50		0,14	0,15	0,02	14,29
		0,13			
		0,17			
100		0,06	0,07	0,01	16,54
		0,08			
		0,08			

\*pozn.: Konzervační činidlo – 100 μl HNO<sub>3</sub>, 50 μl HCl, 50 μl K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + doplnění vodou na 50 ml

**Tabulka č. 159:** viz Obr. č. 77

<b>Konzervační činidlo* s Hg o známém přídávku Hg</b>					
Dávkování [μl]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
10	60, 120, 45	4,28	4,59	0,27	5,94
		4,72			
		4,78			
20		3,97	3,97	0,06	1,48
		3,98			
		4,01			
		4,03			
50		3,88	3,37	0,02	0,62
		3,36			
		3,39			
		3,34			
100		3,39	2,87	0,05	1,70
		3,38			
		2,87			
		2,80			
	2,90				
	2,93				

\*pozn.: Konzervační činidlo – 100 μl HNO<sub>3</sub>, 50 μl HCl, 50 μl K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + doplnění vodou na 50 ml

**Tabulka č. 160:** viz Obr. č. 78

<b>Konzervační činidlo* s Hg o známém přídávku Hg**</b>					
<b>Dávkování [μl]</b>	<b>Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]</b>	<b>Naměřené hodnoty T-Hg [ng.ml<sup>-1</sup>]</b>	<b>x [ng.ml<sup>-1</sup>]</b>	<b>Sd [ng.ml<sup>-1</sup>]</b>	<b>Rsd [%]</b>
<b>10</b>	60, 120, 45	4,54	<b>4,13</b>	0,85	20,65
		4,70			
		3,15			
<b>20</b>		4,09	<b>3,88</b>	0,17	4,48
		4,04			
		3,70			
		3,77			
<b>50</b>		3,80	<b>3,70</b>	0,20	5,29
		3,91			
		3,87			
		3,50			
<b>100</b>		3,74	<b>3,47</b>	0,18	5,19
	3,50				
	3,16				
	3,59				
	3,47				
	3,58				
	3,56				

\*pozn.: Konzervační činidlo – 100 μl HNO<sub>3</sub>, 50 μl HCl, 50 μl K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + doplnění vodou na 50 ml

\*\*pozn.: Měření provedeno na AMA č. 1

**Tabulka č. 161:** viz Obr. č. 79

OrgHg v extraktu sedimentu CRM-580 po extrakci s ionexem navážka CRM-580 = 0,4999 g					
Dávkování [μl]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
10	60, 120, 45	15,94	16,39	0,03	2,03
		16,16			
		16,69			
		16,49			
		16,68			
20		12,63	12,76	0,14	1,13
		12,98			
		12,67			
		12,83			
		12,68			
50		11,68	11,58	0,13	1,14
		11,54			
		11,41			
		11,52			
		11,75			
100		13,74	12,42	0,97	7,78
		11,95			
		13,14			
		11,83			
		11,46			

**Tabulka č. 162:** viz Obr. č. 80

OrgHg v extraktu sedimentu CRM-580 po extrakci s ionexem** navážka CRM-580 = 0,4999 g						
Dávkování [μl]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]	
10	60, 120, 45	15,42	15,68	0,67	4,29	
		15,57				
		14,77				
		16,54				
		16,08				
20		13,30	13,48	0,39	2,91	
		13,20				
		13,93				
50		14,36	13,36	0,64	4,76	
		13,26				
		13,03				
		13,48				
100		12,67	15,35	0,54	3,53	
		16,06				
		15,81				
		14,96				
			15,05			
			14,88			

\*\*pozn.: Měření provedeno na AMA č. 1

**Tabulka č. 163:** viz Obr. č. 81

Light sandy soil – CRM č. 7001 (certifikovaná hodnota T-Hg: $87 \pm 6 \text{ ng.g}^{-1}$ )					
Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\text{ng.g}^{-1}$ ]	x [ $\text{ng.g}^{-1}$ ]	Sd [ $\text{ng.g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
10	10,6	74,74	72,10	2,46	3,41
	10,1	69,88			
	10,0	71,68			
20	20,2	70,14	72,65	5,00	6,88
	19,8	69,41			
	20,2	78,41			
50	49,3	69,97	70,91	2,25	3,17
	49,5	73,48			
	49,7	69,29			
100	100,8	75,99	72,81	3,12	4,28
	101,1	72,67			
	99,5	69,77			

**Tabulka č. 164:** viz Obr. č. 82

Light sandy soil – CRM č. 7001** (certifikovaná hodnota T-Hg: $87 \pm 6 \text{ ng.g}^{-1}$ )					
Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ $\text{ng.g}^{-1}$ ]	x [ $\text{ng.g}^{-1}$ ]	Sd [ $\text{ng.g}^{-1}$ ]	Rsd [%]
10	10,0	73,75	76,83	4,34	5,64
	10,1	75,68			
	10,4	72,33			
	10,0	79,50			
	9,8	82,92			
20	20,7	72,61	73,94	2,07	2,80
	19,6	75,46			
	20,4	76,12			
	21,5	71,10			
	20,7	74,39			
50	50,1	81,86	80,50	2,33	2,90
	50,3	79,19			
	49,7	77,92			
	50,3	79,71			
	51,0	83,80			
100	99,7	40,66	72,56	18,02	24,84
	100,6	80,14			
	99,7	77,93			
	100,3	84,82			
	100,0	79,25			

\*\*pozn.: Měření provedeno na AMA č. 1



**Tabulka č. 165:** viz Obr. č. 83

<b>Tea Leaves – CRM INCT-TL-1</b> <b>(certifikovaná hodnota T-Hg: <math>5 \pm 0,7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}</math>)</b>					
Navážka [mg]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ng·g <sup>-1</sup> ]	x [ng·g <sup>-1</sup> ]	Sd [ng·g <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
10	10,9	6,21	5,76	0,53	9,26
	9,8	6,32			
	10,0	5,03			
	10,4	5,76			
	10,0	5,47			
20	20,3	5,79	5,69	0,32	5,70
	19,4	5,77			
	20,9	5,92			
	19,7	5,12			
	20,0	5,85			
50	50,1	6,45	5,98	0,44	7,31
	50,9	5,92			
	50,3	5,58			
100	100,8	12,06	12,77	2,24	17,53
	101,2	15,27			
	98,3	10,97			

**Tabulka č. 166:** viz Obr. č. 26 - Naměřené hodnoty k vyšetření trendu závislosti obsahu Hg na dávkovaném objemu

Blank – demi voda s konzervačními činidly*										
Dávkování [μl]	Absorbance	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ng]	x <sub>1</sub> [ng]	Sd <sub>1</sub> [ng]	Rsd <sub>1</sub> [%]	Naměřené hodnoty T-Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x <sub>2</sub> [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd <sub>2</sub> [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd <sub>2</sub> [%]
10	0,0010	60, 120, 45	0,0158	0,0154	0,0016	10,53	1,58	1,54	0,16	10,72
	0,0010		0,0162				1,62			
	0,0011		0,0174				1,75			
	0,0008		0,0141				1,41			
	0,0008		0,0134				1,34			
20	0,0010		0,0166	0,0172	0,0006	3,70	0,828	0,86	0,03	3,79
	0,0010		0,0168				0,838			
	0,0010		0,0172				0,862			
	0,0011		0,0182				0,908			
	0,0011		0,0176				0,882			
50	0,0012		0,0202	0,0219	0,0015	6,75	0,405	0,44	0,03	6,7
	0,0013		0,0209				0,418			
	0,0013		0,0217				0,435			
	0,0014		0,0234				0,468			
	0,0014		0,0235				0,470			
100	0,0015	0,0243	0,0242	0,0026	10,63	0,243	0,25	0,01	2,34	
	0,0015	0,0250				0,250				
	0,0016	0,0255				0,255				

\*pozn.: Konzervační činidlo – 100 μl HNO<sub>3</sub>, 50 μl HCl, 50 μl K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + doplnění vodou na 50 ml

**Tabulka č. 167:** viz Obr. č. 26 - Naměřené hodnoty k vyšetření trendu závislosti obsahu Hg na dávkovaném objemu

Standard – s konzervačními činidly*										
Dávkování [μl]	Absorbance	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ng]	$x_1$ [ng]	$Sd_1$ [ng]	$Rsd_1$ [%]	Naměřené hodnoty T-Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	$x_2$ [ng.ml <sup>-1</sup> ]	$Sd_2$ [ng.ml <sup>-1</sup> ]	$Rsd_2$ [%]
10	0,0040	60, 120, 45	0,0612	0,0614	0,0005	0,75	6,12	6,14	0,04	0,73
	0,0041		0,0616				6,16			
	0,0041		0,0619				6,19			
	0,0040		0,0607				6,07			
	0,0041		0,0615				6,15			
20	0,0063		0,0904	0,0873	0,0057	6,53	4,52	4,37	0,28	6,49
	0,0059		0,0853				4,27			
	0,0058		0,0845				4,28			
	0,0055		0,0809				4,05			
	0,0067		0,0955				4,77			
50	0,0158		0,1903	0,1875	0,0036	1,90	3,81	3,75	0,07	1,91
	0,0157		0,1896				3,79			
	0,0156		0,1891				3,78			
	0,0148		0,1815				3,63			
	0,0154		0,1872				3,74			
100	0,0302	0,3176	0,3219	0,0028	0,86	3,18	3,22	0,03	0,86	
	0,0309	0,3243				3,24				
	0,0309	0,3244				3,24				
	0,0306	0,3215				3,22				
	0,0306	0,3219				3,22				

\*pozn.: Konzervační činidlo – 100 μl HNO<sub>3</sub>, 50 μl HCl, 50 μl K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + doplnění vodou na 50 ml

**Tabulka č. 168:** viz Obr. č. 84

2M HCl – nový software					
Dávkování [μl]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
50	60, 120, 45	1,64	1,71	0,08	4,84
		1,70			
		1,80			
100		0,68	0,70	0,02	2,91
		0,69			
		0,72			

**Tabulka č. 169:** viz Obr. č. 85

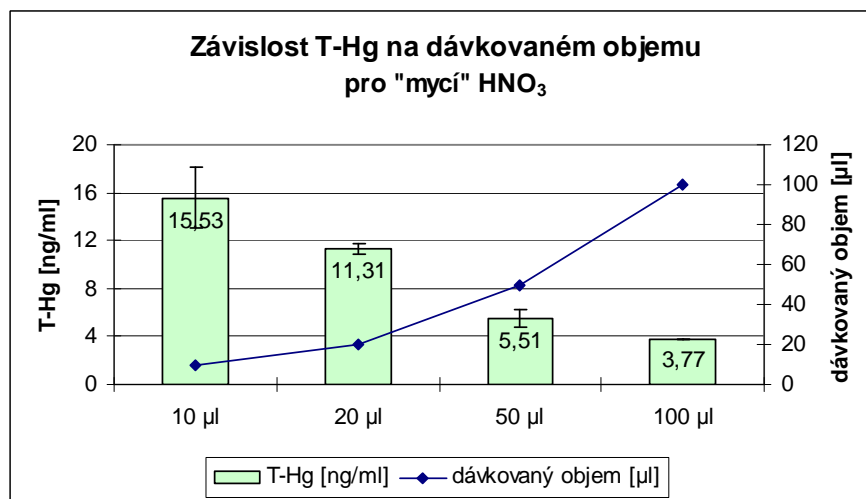
2M HCl + ionex – nový software					
Dávkování [μl]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
20	60, 120, 45	3,26	3,36	0,27	8,03
		3,17			
		3,18			
		3,38			
		3,82			
50		1,95	1,77	0,15	8,35
		1,82			
		1,64			
		1,84			
100		1,60	1,76	0,01	0,77
	1,77				
	1,74				
		1,76			

**Tabulka č. 170:** viz Obr. č. 86

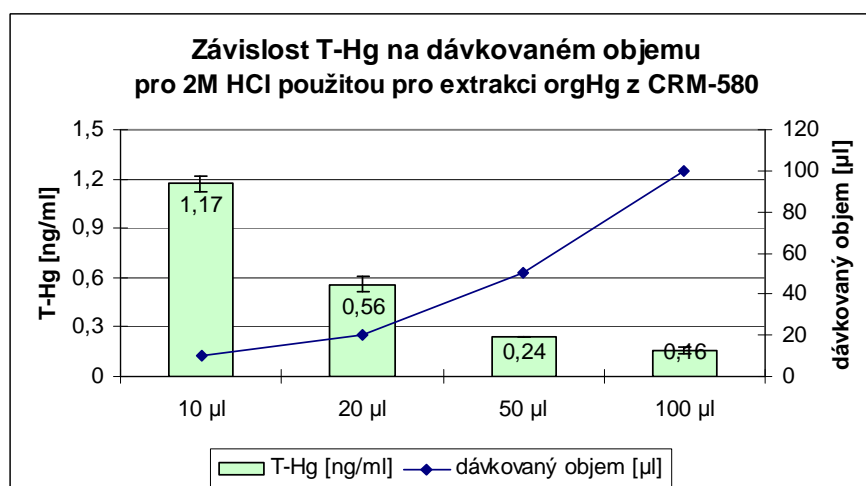
„Mycí“ HNO <sub>3</sub> (cca 15%) – nový software					
Dávkování [μl]	Čas sušení, rozkladu a vypuzování vzorku [s]	Naměřené hodnoty T-Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]	x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
10	60, 120, 45	2,27	2,02	0,22	11,12
		1,92			
		1,86			
20		1,17	1,17	0,05	4,36
		1,22			
		1,11			
50		0,75	0,69	0,06	8,70
		0,78			
		0,63			
		0,68			
100		0,60	0,43	0,00	0,37
		0,43			
	0,43				
		0,43			

## Příloha č. 11:

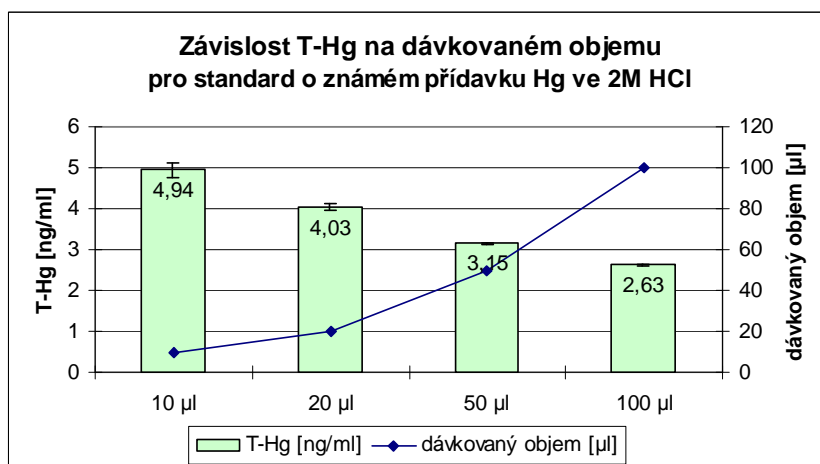
**Obrázek č. 74 – 86:** Grafické vyjádření závislosti množství Hg na dávkovaném objemu



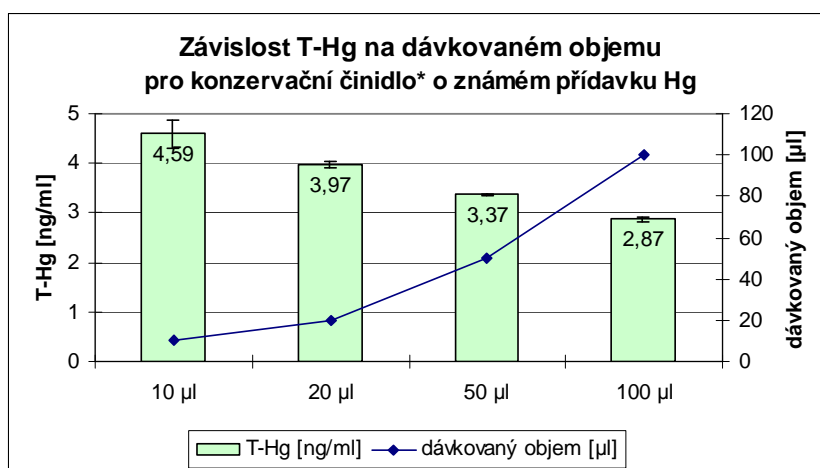
**Obrázek č. 74:** Graf závislosti obsahu T-Hg na dávkovaném objemu pro kontaminovanou „mycí“ kyselinu dusičnou



**Obrázek č. 75:** Graf závislosti obsahu T-Hg na dávkovaném objemu pro 2M HCl použitou pro extrakci orgHg ze sedimentu CRM-580

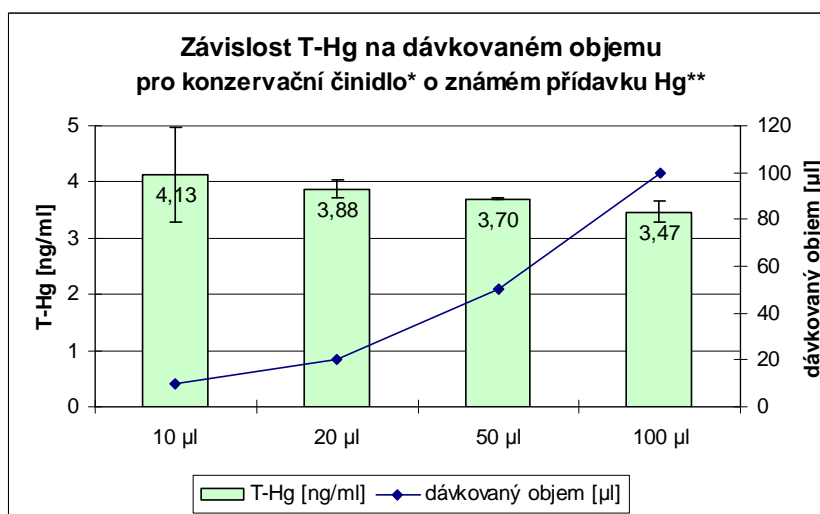


**Obrázek č. 76:** Graf závislosti obsahu T-Hg na dávkovaném objemu pro standard o známém přídávku rtuti ve 2M HCl



\*pozn.: Konzervační činidlo – 100 µl HNO<sub>3</sub>, 50 µl HCl, 50 µl K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + doplnění vodou na 50 ml

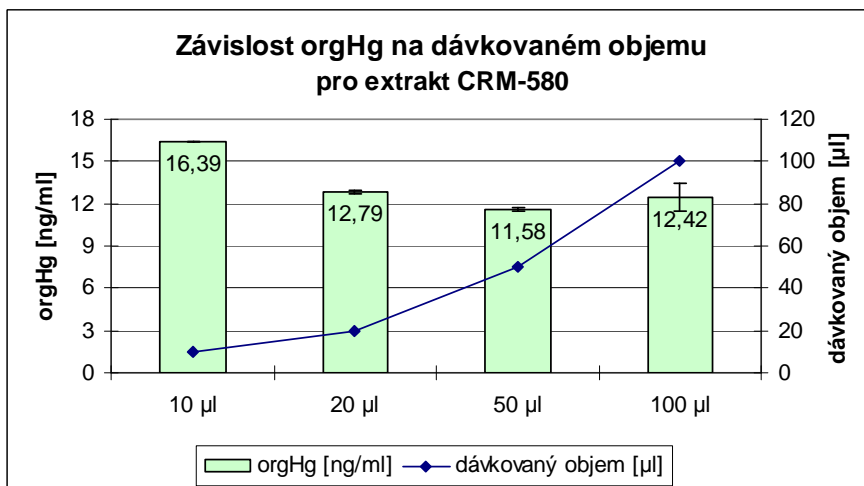
**Obrázek č. 77:** Graf závislosti obsahu T-Hg na dávkovaném objemu pro konzervační činidlo\* o známém přídávku rtuti



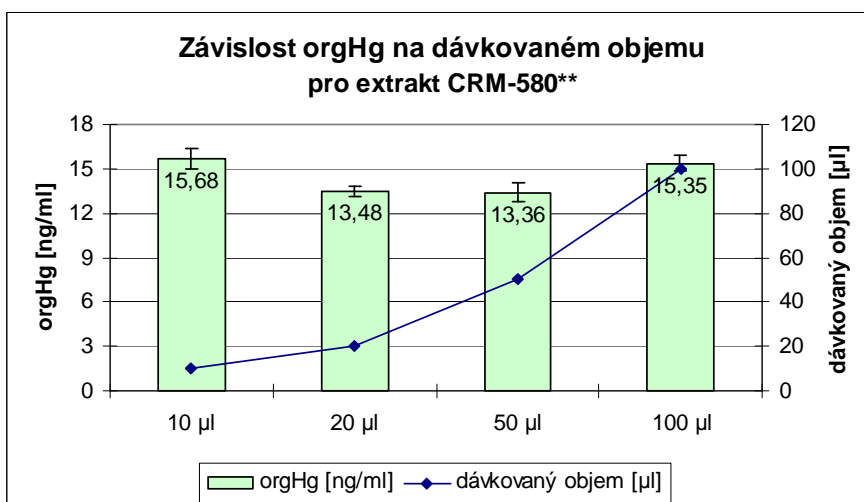
\*pozn.: Konzervační činidlo – 100 µl HNO<sub>3</sub>, 50 µl HCl, 50 µl K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + doplnění vodou na 50 ml

\*\*pozn.: Měření provedeno na AMA č. 1

**Obrázek č. 78:** Graf závislosti obsahu T-Hg na dávkovaném objemu pro konzervační činidlo\* o známém přídávku rtuti

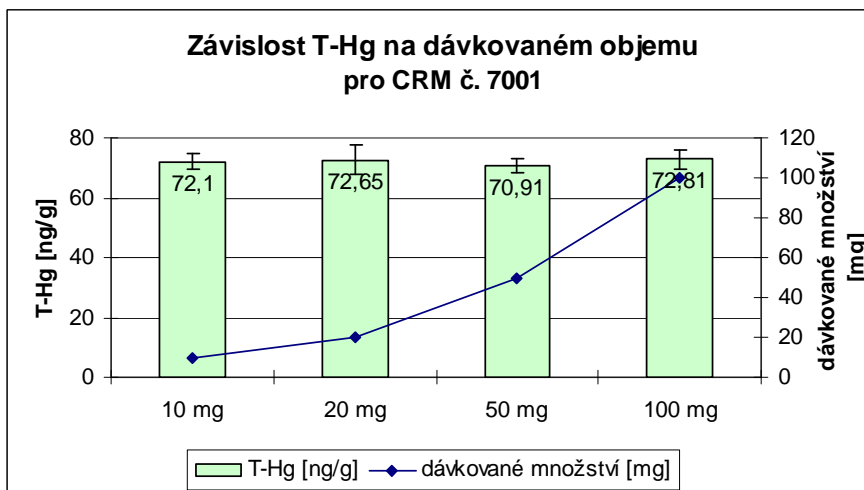


**Obrázek č. 79:** Graf závislosti obsahu T-Hg na dávkovaném objemu pro extrakt 2M HCl s ionexem sedimentu CRM-580

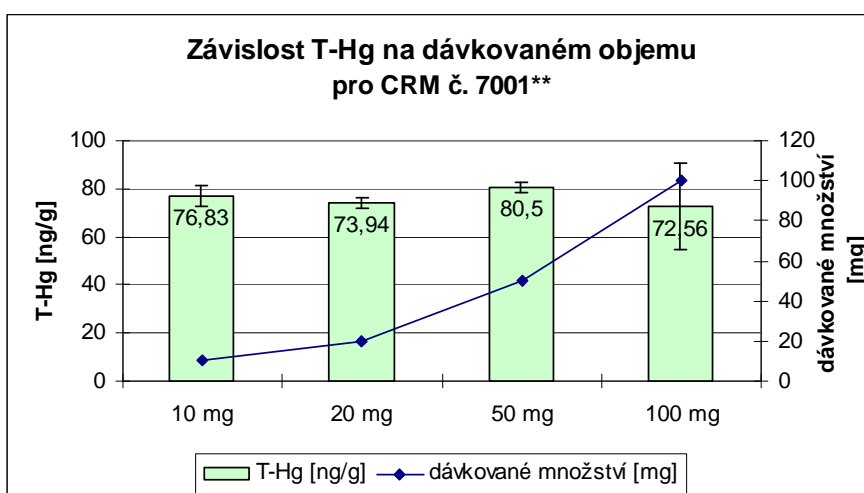


\*\*pozn.: Měření provedeno na AMA č.1

**Obrázek č. 80:** Graf závislosti obsahu T-Hg na dávkovaném objemu pro extrakt 2M HCl s ionexem sedimentu CRM-580

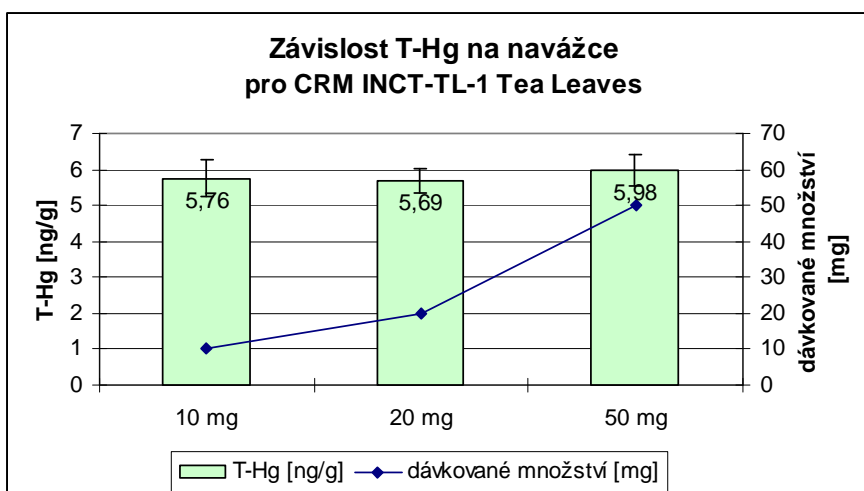


**Obrázek č. 81:** Graf závislosti obsahu T-Hg na dávkovaném množství (navážce) pro CRM č. 7001 - Light Sandy Soil



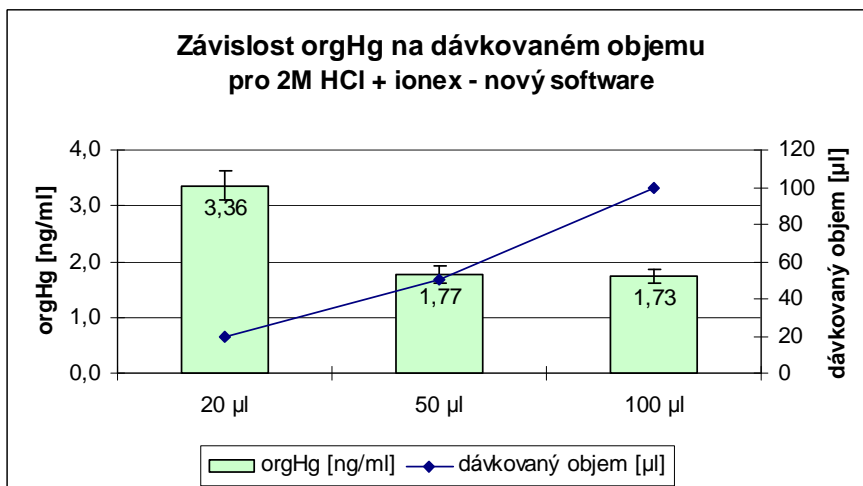
\*\*pozn.: Měření provedeno na AMA č. 1

**Obrázek č. 82:** Graf závislosti obsahu T-Hg na dávkovaném množství (navážce) pro CRM č. 7001 - Light Sandy Soil

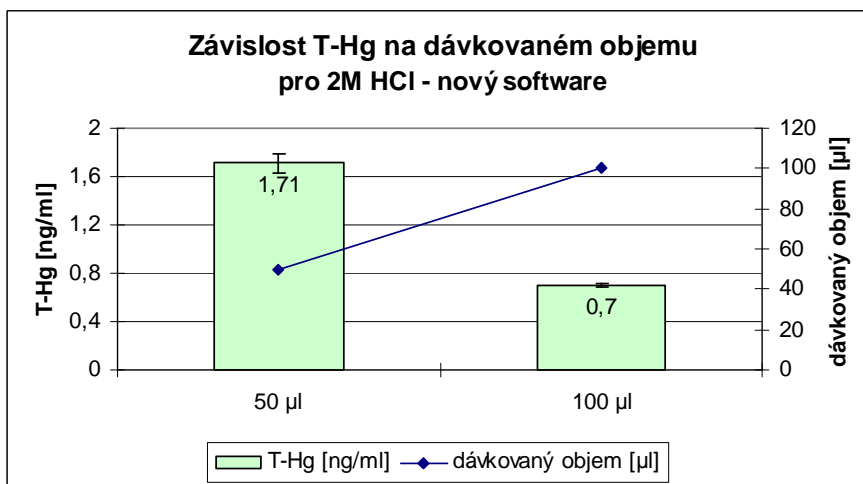


**Obrázek č. 83:** Graf závislosti obsahu T-Hg na dávkovaném množství (navážce) pro CRM INCT-TL-1 - Tea Leaves

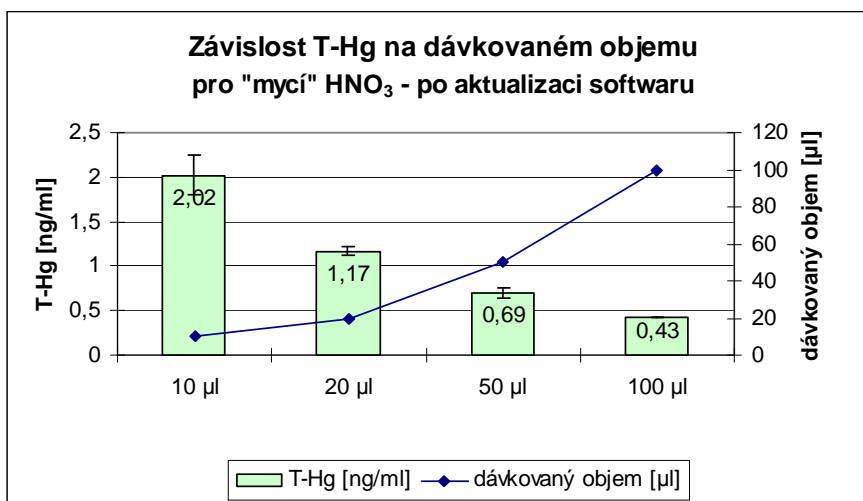




**Obrázek č. 84:** Graf závislosti obsahu T-Hg na dávkovaném objemu pro 2M HCl s ionexem po aktualizaci softwaru na novější verzi



**Obrázek č. 85:** Graf závislosti obsahu T-Hg na dávkovaném objemu pro 2M HCl po aktualizaci softwaru na novější verzi



**Obrázek č. 86:** Graf závislosti obsahu T-Hg na dávkovaném objemu pro kontaminovanou „mycí“ kyselinu dusičnou po aktualizaci softwaru na novější verzi

## Příloha č. 12:

**Tabulky 171 - 173:** s naměřenými a vypočítanými hodnotami T-Hg pro dva různé certifikované referenční materiály k ověření správnosti měření přístroje AMA-254

**Tabulka č. 171:** Naměřené a vypočítané hodnoty T-Hg pro certifikovaný referenční materiál č. 7001 Light Sandy Soil\*

LSS - 7001 – I (certifikovaná hodnota T-Hg: 0,087 ± 0,006 µg.g <sup>-1</sup> )												
Název vzorku	x naměřené hodnoty T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Rsd T-Hg [%]	Navážka [mg]	Způsob dávkování	x T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	% cert. hodnoty [%]	x % cert. hodnoty [%]	Sd % cert. hodnoty [%]	Počet měření	Z-score
LSS – 7001 I	72,10	2,46	3,41	10,6	manual	72,12	0,86	82,87	82,89	0,99	4	-4,96
				10,1								
				10,0								
LSS – 7001 I	72,65	5,00	6,88	20,2	manual							
				19,8								
				20,2								
LSS – 7001 I	70,91	2,25	3,17	49,3	manual							
				49,5								
				49,7								
LSS – 7001 I	72,81	3,12	4,28	100,8	manual							
				101,1								
				99,5								

\*pozn.: Měření provedeno na AMA č. 1

**Tabulka č. 172:** Naměřené a vypočítané hodnoty T-Hg pro certifikovaný referenční materiál č. 7001 Light Sandy Soil

LSS - 7001 – II (certifikovaná hodnota T-Hg: 0,087 ± 0,006 µg.g <sup>-1</sup> )												
Název vzorku	x naměřené hodnoty T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Rsd T-Hg [%]	Navážka [mg]	Způsob dávkování	x T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	% cert. hodnoty [%]	x % cert. hodnoty [%]	Sd % cert. hodnoty [%]	Počet měření	Z-score
LSS – 7001 II	76,83	4,34	5,64	10,0	manual	75,96	3,51	88,31	87,31	4,04	4	-3,68
				10,1								
				10,4								
				10,0								
				9,8								
LSS – 7001 II	73,94	2,07	2,80	20,7	manual	75,96	3,51	84,99	87,31	4,04	4	-3,68
				19,6								
				20,4								
				21,5								
				20,7								
LSS – 7001 II	80,50	2,33	2,90	50,1	manual	75,96	3,51	92,53	87,31	4,04	4	-3,68
				50,3								
				49,7								
				50,3								
				51,0								
LSS – 7001 II	72,56	18,02	24,84	99,7	manual	75,96	3,51	83,40	87,31	4,04	4	-3,68
				100,6								
				99,7								
				100,3								
				100,0								

**Tabulka č. 173:** Naměřené a vypočítané hodnoty T-Hg pro certifikovaný referenční materiál CRM INCT-TL-1 Tea Leaves

CRM INCT-TL-1 Tea Leaves** (certifikovaná hodnota T-Hg: 0,005 ± 0,0007 mg.kg <sup>-1</sup> )												
Název vzorku	x naměřené hodnoty T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Rsd T-Hg [%]	Navážka [mg]	Způsob dávkování	x T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	Sd T-Hg [ng.g <sup>-1</sup> ]	% cert. hodnoty [%]	x % cert. hodnoty [%]	Sd % cert. hodnoty [%]	Počet měření	Z-score
CRM INCT-TL-1	5,76	0,53	9,26	10,9	manual	5,81	0,15	115,20	116,20	3,03	3	+2,00
				9,8								
				10,0								
				10,4								
				10,0								
CRM INCT-TL-1	5,69	0,32	5,70	20,3	manual	5,81	0,15	113,80	116,20	3,03	3	+2,00
				19,4								
				20,9								
				19,7								
				20,0								
CRM INCT-TL-1	5,98	0,44	7,31	50,1	manual	5,81	0,15	119,60	116,20	3,03	3	+2,00
				50,9								
				50,3								
CRM INCT-TL-1*	12,77*	2,24	17,53	100,8	manual	5,81	0,15	-	116,20	3,03	3	+2,00
				101,2								
				98,3								

\*Pozn.: nevyhodnotitelný údaj, podivný tvar píku a příliš brzký výskyt píku, pík byl patrný už v 7. sekundě, normálně je vidět až od 9. sekundy, tato hodnota je vyjmuta z výpočtů

\*\*pozn.: Měření provedeno na AMA č. 1



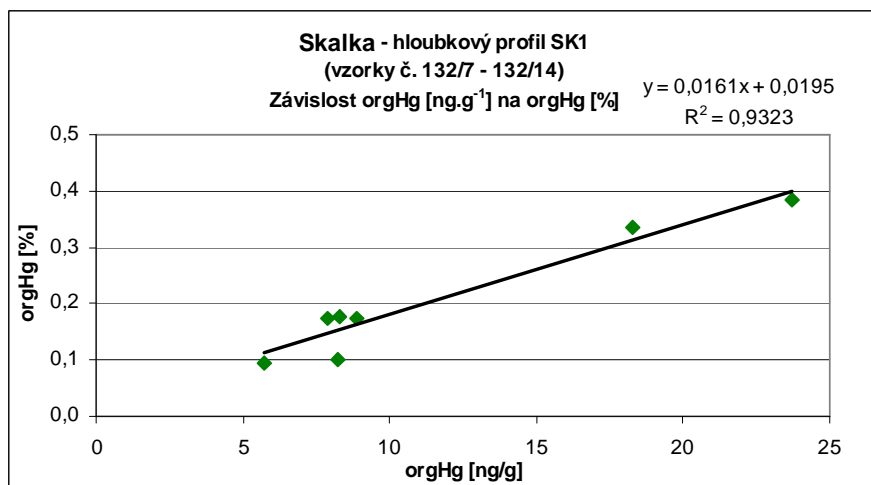
## Příloha č. 13:

**Tabulka č. 174:** Pozad'ové hodnoty koncentrace rtuti u jednotlivých chemikáliích použitých v diplomové práci

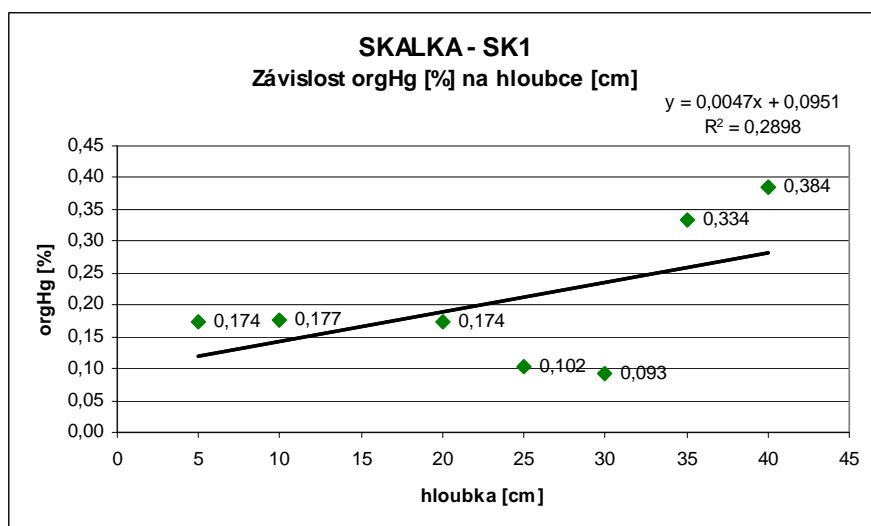
Název chemikálie	Naměřené hodnoty Hg [ng.ml <sup>-1</sup> ]		x [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Sd [ng.ml <sup>-1</sup> ]	Rsd [%]
Kyselina chlorovodíková (Merck) + ionex	0,04		0,04	0,01	13,44
	0,03				
	0,04				
L-cysteiniumchlorid-monohydrát (Merck)	48 mg	31,53	30,40	1,04	3,41
	48,5 mg	29,48			
	48,8 mg	30,18			
Methanol (Penta)	1,65		1,52	0,12	7,79
	1,49				
	1,42				
Octan sodný (Merck)	44 mg	0,32	0,25	0,09	37,86
	45 mg	0,14			
	50,8 mg	0,28			
Síran sodný (Merck)	49,4 mg	0,35	0,31	0,04	13,81
	46,9 mg	0,27			
	51,7 mg	0,31			
Toluen (Merck)	0,61		0,58	0,05	8,85
	0,59				
	0,67				
	0,52				
	0,61				
	0,53				
	0,56				
Toluen (Penta)	4,88		4,62	0,22	4,71
	4,66				
	4,59				
	4,35				
Toluen (Penta) po 1. destilaci	2,22		2,07	0,14	0,96
	2,06				
	1,93				
Toluen (Penta) po 3. redestilaci	3,42		3,64	0,22	5,91
	3,65				
	3,85				
1% roztok L-cysteinu	1,59		1,47	0,15	10,33
	1,53				
	1,30				
Roztok 3M HCl + 0,2M kyselina citrónová a 50% MeOH	4,22		3,88	0,33	8,46
	3,86				
	3,56				

## Příloha č. 14:

**Obrázky č. 87 - 90:** Grafické vyjádření vztahu mezi orgHg v % a v  $\text{ng.g}^{-1}$  a mezi orgHg v % a hloubkou v cm v hloubkových profilech SK1 a SK2 z nádrže Skalka (2010)



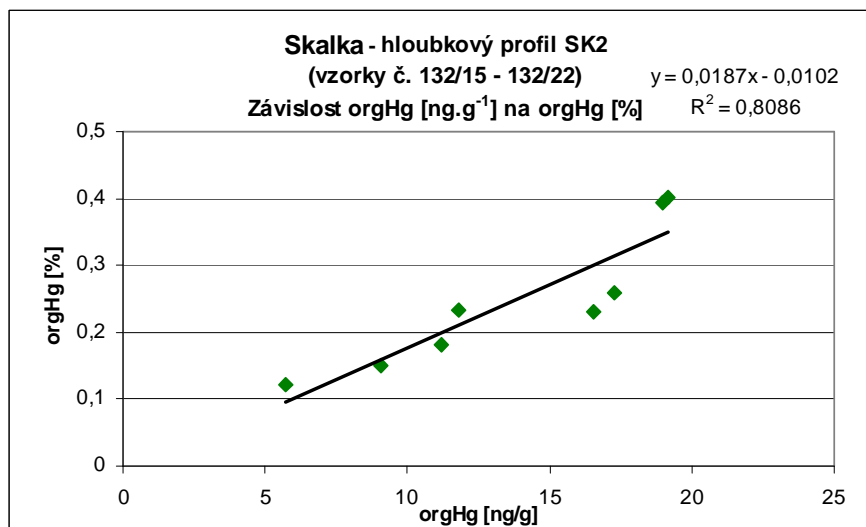
**Obrázek č. 87:** Signifikantní závislost mezi orgHg [%] a orgHg [ $\text{ng.g}^{-1}$ ] pro hloubkový profil SK1 z nádrže Skalka (odběr 2010)



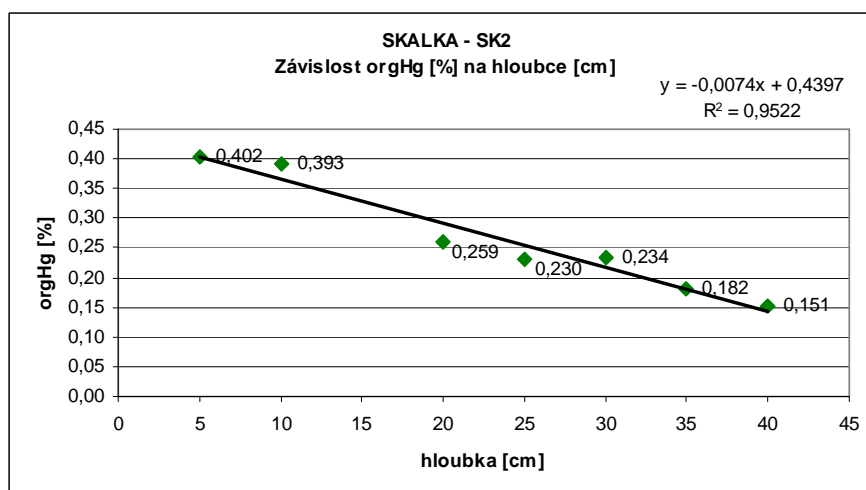
**Obrázek č. 88:** Vztah mezi orgHg [%] a hloubkou [cm] pro hloubkový profil SK2 z nádrže Skalka (odběr 2010) bez statisticky průkazné závislosti

**Tabulka č. 175:** Zdrojová data pro Obrázky č. 87 - 88

SKALKKA SK 132 SK1	Číslo vzorku	Hloubka[cm]	orgHg [ $\text{ng.g}^{-1}$ ]	T-Hg [ $\mu\text{g.g}^{-1}$ ]	orgHg [%]
	132/7	0 - 5	7,88	4,54091	0,174
	132/8	6 - 10	8,28	4,67465	0,177
	132/9	11 - 15		5,18070	
	132/10	16 - 20	8,88	5,10553	0,174
	132/11	21 - 25	8,23	8,08622	0,102
	132/12	26 - 30	5,73	6,13577	0,093
	132/13	31 - 35	18,26	5,46099	0,334
	132/14	36 - 45	23,70	6,20702	0,384



**Obrázek č. 89:** Signifikantní závislost mezi orgHg [%] a orgHg [ng.g<sup>-1</sup>] pro hloubkový profil SK2 z nádrže Skalka (odběr 2010)



**Obrázek č. 90:** Vysoce statisticky průkazný vztah mezi orgHg [%] a hloubkou [cm] pro hloubkový profil SK2 z nádrže Skalka (odběr 2010)

**Tabulka č. 176:** Zdrojová data pro Obrázky č. 89 - 90

SKALKKA SK 132 SK2	Číslo vzorku	Hloubka[cm]	orgHg [ng.g <sup>-1</sup> ]	T-Hg [μg.g <sup>-1</sup> ]	orgHg [%]
	132/15	0 - 5	19,16	4,76624	0,402
	132/16	6 - 10	18,98	4,82767	0,393
	132/17	11 - 15	5,73	4,73136	0,121
	132/18	16 - 20	17,30	6,67598	0,259
	132/19	21 - 25	16,52	6,88971	0,230
	132/20	26 - 30	11,78	5,02570	0,234
	132/21	31 - 35	11,17	6,12891	0,182
	132/22	36 - 43	9,07	5,99417	0,151